

**ION-CONDUCTING SULFONATED POLYMERIC MATERIALS****Publication number:** JP2004509224T**Publication date:** 2004-03-25**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:**

**B01D69/14; B01D71/64; B01D71/68; B01D71/82; C08G73/10;  
C08G75/23; B01D69/00; B01D71/00; C08G73/00; C08G75/00;  
(IPC1-7): H01M8/02; H01M8/10; C08G75/23; C08G65/40;  
C08G73/10; C08J5/22; C08K3/24; C08L81/06; H01B1/06**

**- european:**

**B01D69/14B; B01D71/64; B01D71/68; B01D71/82; C08G73/10;  
C08G73/10K; C08G73/10P2; C08G75/23; H01M8/10E2**

**Application number:** JP20020528869T 20010920**Priority number(s):** US20000234177P 20000920; WO2001US29293 20010920**Also published as:**

WO0225764 (A)

EP1327278 (AC)

CA2421627 (A1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2004509224T

Abstract of corresponding document: **WO0225764**

Sulfonated polymers are made by the direct polymerization of a sulfonated monomer to form the sulfonated polymer. The types of sulfonated polymers may include polysulfones or polyimides. The sulfonated polymers can be formed into membranes that may be used in proton exchange membrane fuel cells or as ion exchange membranes. The membranes formed from the sulfonated polymers exhibit improved properties over that of Nafion<sup>3</sup>. A heteropoly acid may be added to the sulfonated polymer to form a nanocomposite membrane in which the heteropoly acid is highly dispersed. The addition of a heteropoly acid to the sulfonated polymer increases the thermal stability of the membrane, enhances the conductivity above 100 DEG C, and reduces the water uptake of the membrane.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509224

(P2004-509224A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004. 3. 25)

|                                   |                              |                     |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>        | F I                          | テーマコード (参考)         |
| C08G 75/23                        | C08G 75/23                   | 4F071               |
| C08G 65/40                        | C08G 65/40                   | 4J002               |
| C08G 73/10                        | C08G 73/10                   | 4J005               |
| C08J 5/22                         | C08J 5/22 101                | 4J030               |
| C08K 3/24                         | C08J 5/22 CEZ                | 4J043               |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 71 頁) 最終頁に続く |                              |                     |
| (21) 出願番号                         | 特願2002-528869 (P2002-528869) | (71) 出願人 501326584  |
| (86) (22) 出願日                     | 平成13年9月20日 (2001. 9. 20)     | バージニア テック インテレクチュアル |
| (85) 翻訳文提出日                       | 平成15年3月18日 (2003. 3. 18)     | プロパティーズ インコーポレーテッド  |
| (86) 国際出願番号                       | PCT/US2001/029293            | アメリカ合衆国バージニア州 24060 |
| (87) 国際公開番号                       | W02002/025764                | ブラックスバーグ スイート 1625  |
| (87) 国際公開日                        | 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)     | ブラット ドライブ 1872      |
| (31) 優先権主張番号                      | 60/234, 177                  | (74) 代理人 100078282  |
| (32) 優先日                          | 平成12年9月20日 (2000. 9. 20)     | 弁理士 山本 秀策           |
| (33) 優先権主張国                       | 米国 (US)                      | (74) 代理人 100062409  |
|                                   |                              | 弁理士 安村 高明           |
|                                   |                              | (74) 代理人 100113413  |
|                                   |                              | 弁理士 森下 夏樹           |
| 最終頁に続く                            |                              |                     |

(54) 【発明の名称】 イオン導電性スルホン化重合体材料

## (57) 【要約】

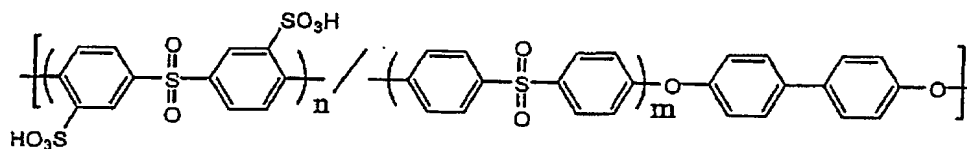
スルホン化モノマーを直接重合してスルホン化重合体を形成することにより、このスルホン化重合体が製造される。これらの種類のスルホン化重合体には、ポリスルホンまたはポリイミドが挙げられ得る。これらのスルホン化重合体は、膜に形成でき、これは、プロトン交換膜燃料電池で、またはイオン交換膜として、使用され得る。これらのスルホン化重合体から形成された膜は、Nafion (登録商標) よりも改良された特性を示す。このスルホン化重合体には、ヘテロポリ酸が添加され、このヘテロポリ酸が十分に分散されたナノ複合材料が形成され得る。このスルホン化重合体へのヘテロポリ酸の添加は、この膜の熱安定性を高め、100℃より高い温度での導電性を向上させ、そして膜の水の取り込みを低下させる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の化学構造を有する、スルホン化共重合体であって：

## 【化 1】



ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である、共重合体。

10

## 【請求項 2】

前記  $n / n + m$  が、約 0.3 ～ 約 0.6 の範囲である、請求項 1 に記載の共重合体。

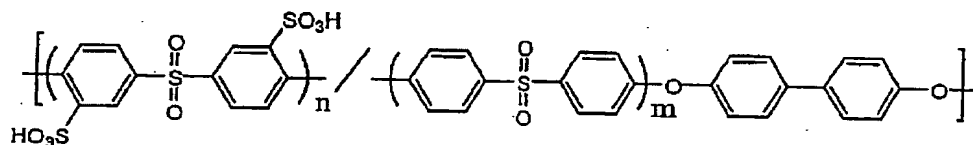
## 【請求項 3】

ポリスルホンのスルホン官能基に隣接した非活性化芳香環上に少なくとも 1 個のスルホネート部分を含有する、スルホン化ポリスルホン。

## 【請求項 4】

以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を含有する、プロトン交換膜であって：

## 【化 2】



20

ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である、プロトン交換膜。

## 【請求項 5】

前記  $n / n + m$  が、約 0.3 ～ 約 0.6 の範囲である、請求項 4 に記載のプロトン交換膜

30

## 【請求項 6】

無機ヘテロポリ酸をさらに含有する、請求項 4 に記載のプロトン交換膜。

## 【請求項 7】

前記無機ヘテロポリ酸が、リンタンングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項 5 に記載のプロトン交換膜。

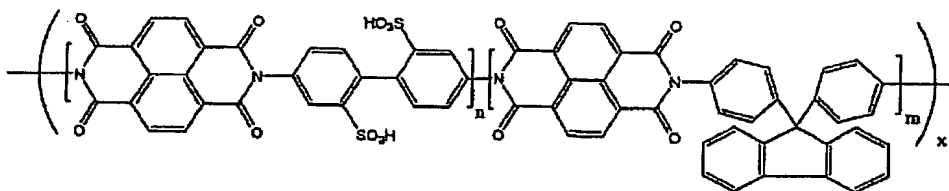
## 【請求項 8】

前記無機ヘテロポリ酸が、約 10 重量% ～ 約 60 重量% の範囲の量のリンタンングステン酸である、請求項 5 に記載のプロトン交換膜。

## 【請求項 9】

以下の化学構造を有する、スルホン化ポリイミドであって：

## 【化 3】



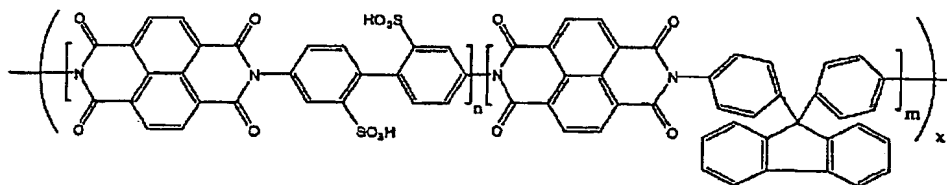
40

ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である、スルホン化ポリイミド。

【請求項 10】

以下の化学構造を有するスルホン化重合体から形成されたスルホン化ポリイミド膜を含有する、プロトン交換膜であって：

【化 4】



10

ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である、プロトン交換膜。

【請求項 11】

無機ヘテロポリ酸をさらに含有する、請求項 10 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 12】

前記無機ヘテロポリ酸が、リタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項 11 に記載のプロトン交換膜。

20

【請求項 13】

前記無機ヘテロポリ酸が、約 10 重量% ～ 約 60 重量% の範囲の量のリタングステン酸である、請求項 12 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 14】

スルホン化重合体を製造する方法であって、該方法は、以下：

少なくとも 1 個のスルホネート基および少なくとも 2 個の脱離基を有するモノマーと、少なくとも 2 個の脱離基を有するコモノマーとを反応させて、スルホン化重合体を形成し、それによって、該脱離基が、該モノマーおよびコモノマーの縮合により除去される工程、を包含する、方法。

【請求項 15】

前記モノマーが、3, 3'-ジスルホン化 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンである、請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 16】

前記モノマーが、約 0.001 ～ 0.999 の範囲のモル比で、3, 3'-ジスルホン化 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを含有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記コモノマーが、4, 4'-ビフェノールである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

前記コモノマーが、4, 4'-ビフェノール、ヒドロキノン、6 F-ビスフェノールおよびフェニルホスフィンオキシドビスフェノールからなる群から選択される、請求項 14 に記載の方法。

40

【請求項 19】

前記スルホネート基が、スルホン酸基である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 20】

前記スルホネート基が、塩形態である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 21】

スルホン化ポリスルホンを製造する方法であって、該方法は、以下：

スルホンモノマーのスルホン官能基に隣接した芳香環に結合した少なくとも 1 個のスルホネート基を有する該スルホンモノマーとコモノマーとを縮合して、スルホン化重合体を形

50

成する工程、  
を包含する、方法。

【請求項 22】

前記モノマーが、約 0.001～0.999 の範囲のモル比で、3, 3'-ジスルホン化 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを含有する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

スルホン化ポリイミドを製造する方法であって、該方法は、以下：  
芳香族ジアミンの芳香環に結合した少なくとも 1 個のスルホネート部分を有する芳香族ジアミンを二無水物と重合して、スルホン化ポリイミドを形成する工程、  
を包含する、方法。

10

【請求項 24】

前記芳香族ジアミンが、2, 5-フェニレンジアミンスルホン酸、2, 5-フェニレンジアミンスルホネート、4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-2, 2'-ジスルホン酸および 4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-2, 2'-ジスルホネートからなる群から選択される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記二無水物が、ヘキサフルオロ二無水物および 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記芳香族ジアミンを重合する工程が、第二ジアミンを含む、請求項 23 に記載の方法。

20

【請求項 27】

前記第二ジアミンに対する前記芳香族ジアミンの比が、約 0.001：約 0.999 の範囲である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記スルホネート基が、塩形態である、請求項 23 に記載の方法。

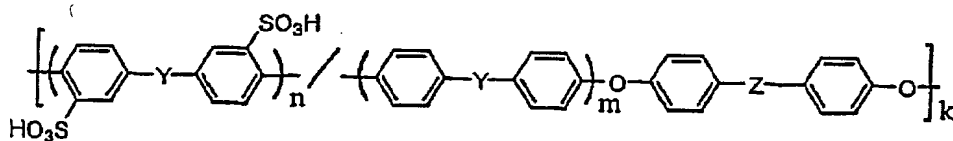
【請求項 29】

前記スルホネート基が、スルホン酸基である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 30】

以下の化学構造を有する、スルホン化共重合体であって：

30



ここで、

$n / n + m$  は、約 0.001～約 1 の範囲であり；

Y は、 $-S-$ 、 $S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-P(O)(C_6H_5)-$  およびそれらの組合せからなる群から選択され；そして

40

Z は、直接炭素-炭素単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_6H_5)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_2-$  および  $-P(O)(C_6H_5)-$  からなる群から選択される、  
スルホン化共重合体。

【請求項 31】

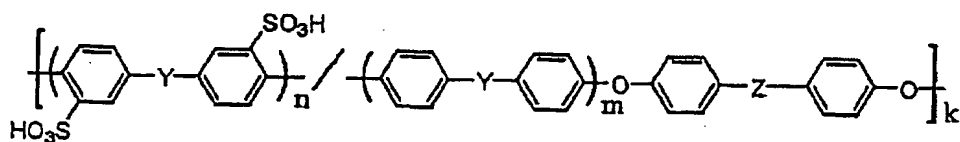
前記  $n / n + m$  が、約 0.3～約 0.6 の範囲である、請求項 30 に記載のスルホン化共重合体。

【請求項 32】

以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を含有する、プロトン交換膜であって：

50

## 【化 6】



ここで、

$n/n+m$ は、約0.001～約1の範囲であり；

Yは、 $-S-$ 、 $S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-P(O)(C_6H_5)-$ およびそれらの組合せからなる群から選択され；そして

Zは、直接炭素-炭素単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_6H_5)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ および $-P(O)(C_6H_5)-$ からなる群から選択される、  
プロトン交換膜。

## 【請求項33】

無機ヘテロポリ酸をさらに含有する、請求項32に記載のプロトン交換膜。

## 【請求項34】

前記無機ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項33に記載のプロトン交換膜。

## 【請求項35】

前記無機ヘテロポリ酸が、約0.01重量%～約60重量%の範囲の量のリンタングステン酸である、請求項33に記載のプロトン交換膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の分野)

本発明は、イオン導電性スルホン化重合体材料に関し、これは、スルホン化モノマーと少なくとも1種の他のモノマーとを直接重合してスルホン化重合体を形成することにより、形成される。これらのスルホン化重合体は、燃料電池およびイオン交換膜用のプロトン交換膜で、特定用途を有する。それに加えて、本発明は、プロトン交換膜におけるスルホン化ポリスルホンおよびスルホン化ポリイミドの合成で、用途がある。

## 【0002】

## (発明の背景)

高分子電解質燃料電池(PEFCs)は、環境に優しいエネルギー源として、大きな可能性がある。燃料電池は、1960年代以来、宇宙計画で使用されているが、最近では、「環境保護的な」資源に注目して、燃料電池は、商業化の最前線に至っている。具体的には、燃料電池は、自動車、エレクトロニクスおよび固定電源の用途での使用が検討されている。

## 【0003】

多分、燃料電池の最も重要な部品は、プロトン交換膜(PEM)である。過去30年にわたって、燃料電池のPEM部品の業界標準は、DuPont社のNafion(登録商標)(ポリパーフルオロ硫酸)となっている。

## 【0004】

Nafion(登録商標)膜は、十分なプロトン導電率(約0.1S/cm)、良好な耐薬品性および機械強度を示す。この膜の欠点には、高コスト、高温(>80℃)での導電率低下、および直接メタノール燃料電池での高いメタノール透過率が挙げられる。

## 【0005】

燃料電池の作動温度を高くすることは、いくつかの理由から重要である。第一に、燃料電池における作動温度が高いと、その電極触媒の一酸化炭素毒作用が低下する。数ppmの

10

20

30

40

50

濃度の一酸化炭素でも、80℃前後の温度にて、性能に悪影響を及ぼし得る。第二に、温度が高いと、アノードでの水素酸化およびカソードでの酸素還元反応速度が高まる。しかしながら、この温度が高くなるにつれて、この膜を水和状態に保つことが困難となる。脱水した膜は、イオン導電性を失い、結果として、その膜の収縮が原因で、燃料電池部品の間の接触が乏しくなる。その難題には、液水の温度範囲では限定されない膜を製造することがある。

【0006】

燃料電池における新たな関心および高温での難題のために、Nafion（登録商標）に代わる可能性があるものとして、新しい膜材料が開発されている。以前の研究は、スルホン化ポリスチレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体またはポリ（アリーレンエーテル）（例えば、PEEK）に集中している。典型的には、これらの重合体は、全て、ポストスルホン化重合体修飾反応により製造されていたが、この場合、そのスルホン酸基は、既に形成された重合体骨格に結合されている。

【0007】

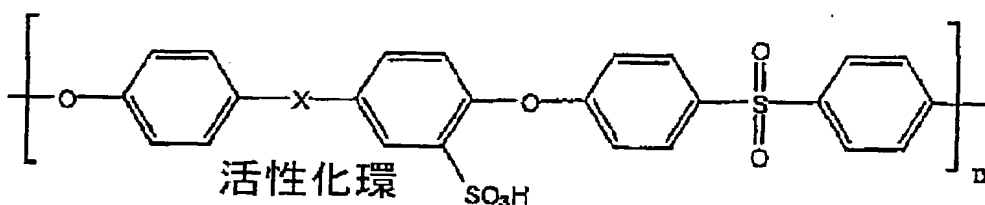
ポスト重合スルホン化反応により製造されたスルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）は、NoshaayおよびRobesonの先駆的な研究以来、関心がもたれているが、彼らは、市販のビスフェノールAベースのポリ（エーテルスルホン）用の穏やかなスルホン化手順を開発できた。この手法は、逆浸透用の脱塩膜の領域および関連した水精製領域で、相当に重要であることが分かった。このポストスルホン化反応では、そのスルホン酸基は、その重合体鎖の特定の位置に制約される。構造1で図示した本例のビスフェノールAベースのシステムでは、そのスルホン酸基は、殆ど常に、その芳香族エーテル結合に対してオルトの活性化位置に制約されている。さらに、このシステムには、典型的には、1繰り返し単位あたり1個だけのスルホン酸基が得られる。

【0008】

スキーム1。ビスフェノールAベースのシステムであって、ここで、xは、 $-C(CH_3)_2-$ である。

【0009】

【化7】



（発明の要旨）

本発明は、燃料電池用途において改良された熱安定性だけでなく改良されたプロトン導電率を示すスルホン化共重合体、膜および材料を提供する。

【0010】

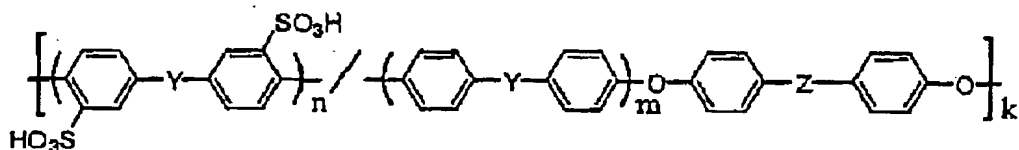
本発明は、スルホン化活性化芳香族モノマーおよび非スルホン化活性化芳香族モノマーと適切なコモノマー（例えば、ビスフェノール）とを重合させてスルホン化芳香族共重合体を生成することに関する。

【0011】

本発明の1実施形態は、以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を包含する：

【0012】

【化8】



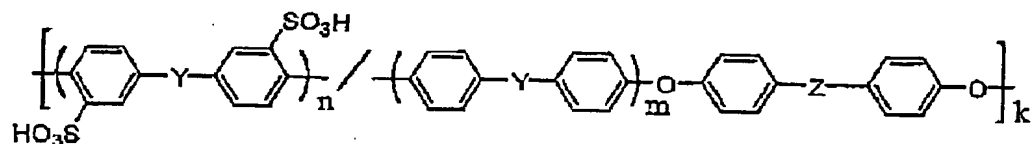
ここで、 $n/n+m$ は、約0.001～約1の範囲である。Yは、 $-\text{S}-$ 、 $\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ およびそれらの組合せからなる群から選択され得る。Zは、直接炭素-炭素単結合、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ および $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ からなる群から選択され得る。好ましい実施形態では、 $n/n+m$ は、約0.3～約0.6の範囲である。

【0013】

本発明はまた、以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を含有するプロトン交換膜を包含する：

【0014】

【化9】



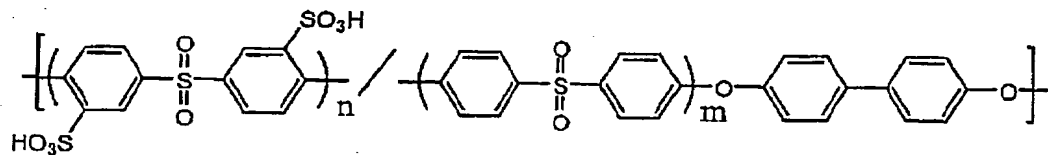
ここで、 $n/n+m$ は、約0.001～約1の範囲である。Yは、 $-\text{S}-$ 、 $\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ およびそれらの組合せからなる群から選択され得る。Zは、直接炭素-炭素単結合、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ および $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ からなる群から選択され得る。1実施形態では、上記プロトン交換膜は、無機ヘテロポリ酸を含有する。上記無機ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸ジルコニウム水素からなる群から選択され得る。好ましい実施形態では、上記無機ヘテロポリ酸は、約10重量%～約60重量%の範囲の量のリンタングステン酸である。

【0015】

本発明の他の実施形態は、以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を包含する：

【0016】

【化10】



ここで、 $n/n+m$ は、約0.001～約1の範囲である。好ましい1実施形態では、 $n/n+m$ は、約0.3～約0.6の範囲である。

【0017】

本発明はまた、ポリスルホンのスルホン官能基に隣接した非活性化芳香環上に少なくとも1個のスルホネート部分を含有するスルホン化ポリスルホンを含む。

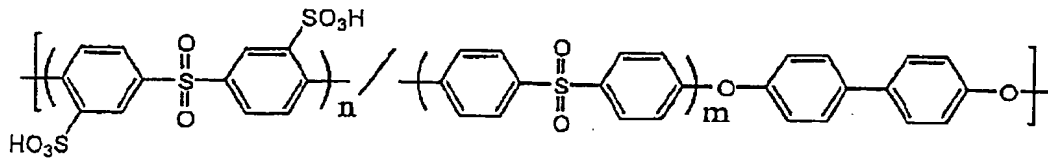
【0018】

本発明はまた、以下の化学構造を有するスルホン化共重合体を含有するプロトン交換膜を包含する：



【 0 0 1 9 】

【 化 1 1 】



ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である。好ましい 1 実施形態では、 $n / n + m$ は、約 0.3 ～ 約 0.6 の範囲である。このプロトン交換膜は、無機ヘテロポリ酸を含有し得る。上記無機ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸ジルコニウム水素からなる群から選択され得る。好ましい 1 実施形態では、上記無機ヘテロポリ酸は、約 10 重量% ～ 約 60 重量% の範囲の量のリンタングステン酸である。

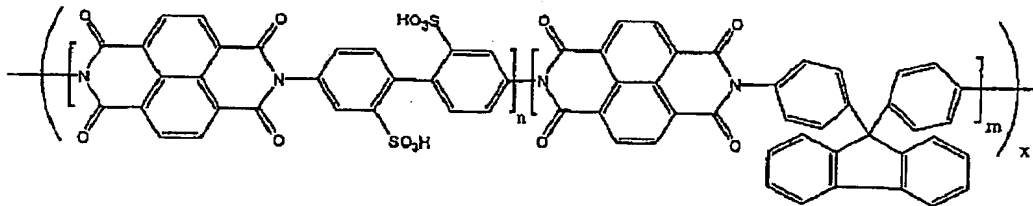
10

【 0 0 2 0 】

さらに、本発明は、以下の化学構造を有するスルホン化ポリイミドを包含する：

【 0 0 2 1 】

【 化 1 2 】



20

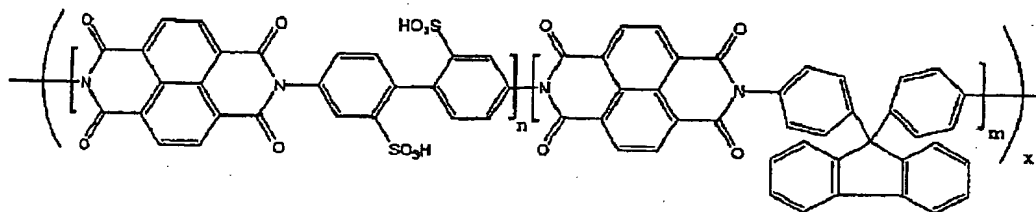
ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である。

【 0 0 2 2 】

本発明はまた、以下の化学構造を有するスルホン化重合体から形成されたスルホン化ポリイミド膜を含有するプロトン交換膜を包含する：

【 0 0 2 3 】

【 化 1 3 】



30

ここで、 $n / n + m$ は、約 0.001 ～ 約 1 の範囲である。このプロトン交換膜はまた、無機ヘテロポリ酸を含有し得る。上記無機ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸ジルコニウム水素からなる群から選択され得る。好ましい 1 実施形態では、上記無機ヘテロポリ酸は、約 10 重量% ～ 約 60 重量% の範囲の量のリンタングステン酸である。

40

【 0 0 2 4 】

本発明はまた、スルホン化重合体を製造する方法を包含し、この方法は、少なくとも 1 個のスルホネート基および少なくとも 2 個の脱離基を有するモノマーと、少なくとも 2 個の脱離基を有するコモノマーとを反応させて、スルホン化重合体を形成し、それによって、この脱離基が、このモノマーおよびコモノマーの縮合により除去される工程を包含する。

50

1 実施形態では、上記モノマーは、3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンである。他の実施形態では、上記モノマーは、約0.001~0.999の範囲のモル比で、3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを含有する。上記コモノマーは、4, 4'-ビフェノール、ヒドロキノン、6F-ビスフェノールおよびフェニルホスフィンオキシドビスフェノールからなる群から選択され得る。好ましい1実施形態では、上記コモノマーは、4, 4'-ビフェノールである。上記スルホネート基は、スルホン酸基であり得る。上記スルホネート基は、その塩形状であり得る。

#### 【0025】

さらに、本発明は、スルホン化ポリスルホンを製造する方法を包含し、この方法は、スルホンモノマーのスルホン官能基に隣接した芳香環に少なくとも1個のスルホネート基を結合した上記スルホンモノマーとコモノマーとを縮合して、スルホン化重合体を形成する工程を包含する。上記モノマーは、約0.001~0.999の範囲のモル比で、3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを含有し得る。

#### 【0026】

本発明の他の実施形態は、スルホン化ポリイミドを製造する方法を包含し、この方法は、芳香族ジアミンの芳香環に少なくとも1個のスルホネート部分を結合した芳香族ジアミンを二無水物で重合して、スルホン化ポリイミドを形成する工程を包含する。上記芳香族ジアミンは、2, 5-フェニレンジアミンスルホン酸、2, 5-フェニレンジアミンスルホネート、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホン酸および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホネートからなる群から選択され得る。上記二無水物は、ヘキサフルオロ二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択され得る。上記芳香族ジアミンを重合する工程は、第二ジアミンを包含し得る。好ましい実施形態では、上記芳香族ジアミン：上記第二ジアミンの比が、約0.001：約0.999の範囲であり得る。上記スルホネート基が、その塩形状またはスルホン酸形状であり得る。

#### 【0027】

(発明の詳細な説明)

イオン伝導性スルホン化重合体材料は、スルホン化モノマーを直接重合することにより、形成される。これらのスルホン化重合体は、燃料電池およびイオン交換技術で用途がある膜を形成するのに使用され得る。特に、これらの膜は、水素、直接メタノール、改質油および他の直接酸化型燃料電池で使用され得る。この重合過程でスルホン化モノマーを使用することにより、これらのスルホン化モノマーの濃度は、得られる共重合体中のスルホネート基の濃度を制御するために、非スルホン化モノマーおよびコモノマーに関して、変えられ得る。

#### 【0028】

さらに、スルホン化モノマーを使用することにより、この重合体上のスルホネート基の位置もまた、制御される。例えば、スキーム1で図示したように、このビスフェノールポリ(アリーレンエーテルスルホン)のポスト重合スルホン化により、その活性化環のスルホン化が得られる。このスルホン化モノマーを使って出発することに続いて直接重合することにより、スルホン化は、構造2で示すように、この非活性化環で維持される。この重合体中のスルホネート基の濃度および位置を制御することにより、得られる膜の種々の特性(例えば、伝導性および含水量)が制御され得る。スルホン化モノマーの直接重合により、ポストスルホン化反応により合成された高分子電解質にわたって、明確なイオン伝導体位置、高いプロトン伝導率および高い安定性を得ることができる。

#### 【0029】

構造2。

#### 【0030】

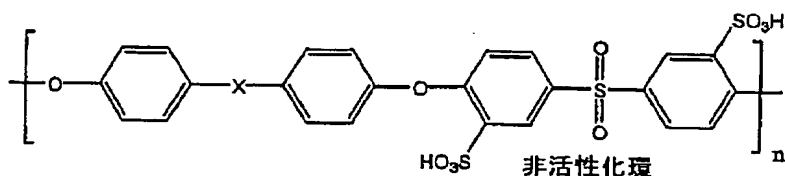
#### 【化14】

10

20

30

40



本明細書中で使用する「スルホネート」または「スルホン化」は、スルホネート基、すなわち、 $\text{SO}_3$ を意味し、これは、酸形態 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸) または塩形態 ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) のいずれかである。この塩形態のカチオンは、ナトリウム、カリウム、セシウム、または他の金属、無機カチオンまたは有機カチオンであり得る。

#### 【0031】

さらに、「重合体」との用語は、使用するとき、広義に使用され、単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体を含む。

#### 【0032】

本発明に従って、多くの異なる型の重合体が形成され得る。この重合体上のスルホネート基の濃度および位置は、適切なスルホン化モノマーを適切なコモノマーと併用することにより、制御され得る。これらの型の重合体の特定の例には、ポリスルホン、ポリイミド、ポリケトンおよびポリ (アリーレンエーテルホスフィンオキシド) が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0033】

燃料電池用途には、その燃料電池のプロトン交換膜が導電性であり良好な機械的強度を有することが重要である。芳香族重合体 (例えば、ポリ (アリーレンエーテルスルホン)) は、典型的には、優れた熱的特性および機械的特性、ならびに酸化および酸触媒加水分解に対する耐性を有する。これらの特性は、典型的には、脂肪族単位の数が少なくなると、向上する。

#### 【0034】

一般に、本発明は、スルホン化活性化芳香族モノマー、非スルホン化活性化芳香族モノマーおよびコモノマー (例えば、ビスフェノール) を直接重合してスルホン化芳香族共重合体を形成することに関する。これらのモノマーの活性化基には、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$  および  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$  が挙げられ得る。これらのモノマーは、ジハライド形態またはジニトロ形態であり得る。ハライドには、 $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$  および  $\text{Br}$  が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0035】

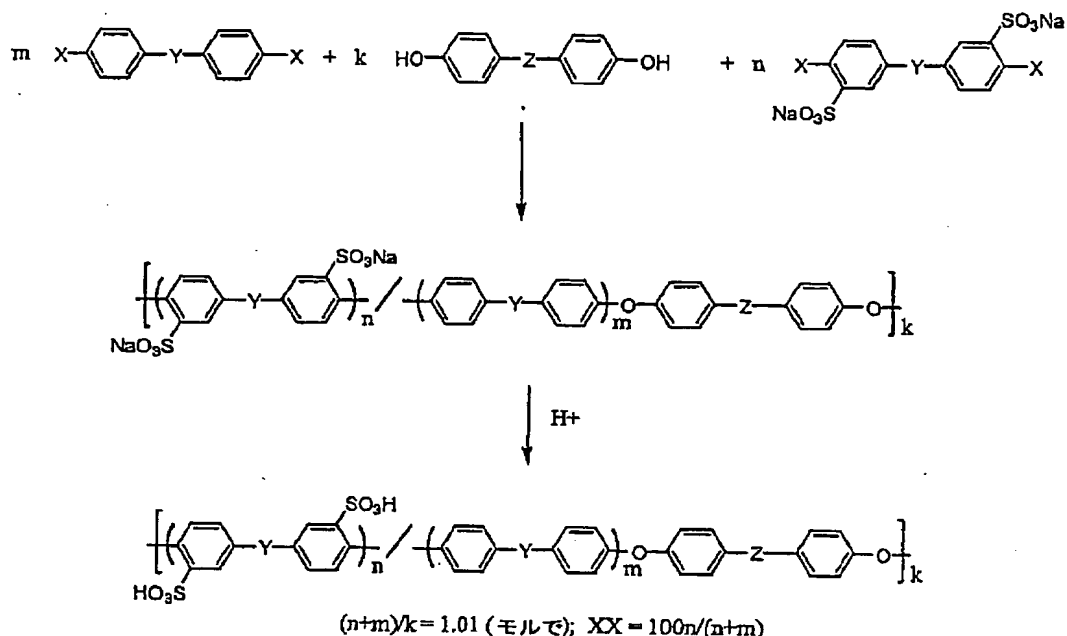
このスルホン化活性化芳香族ジハライドは、当業者に公知のスルホン化方法により、対応する活性化芳香族ジハライドをスルホン化することにより、調製される。このスルホン化活性化芳香族ジハライドは、次いで、このスルホン化共重合体の形成で使用され得る。このスルホン化共重合体を形成する一般反応スキームは、以下のスキーム1で示されている。

#### 【0036】

スキーム1。

#### 【0037】

【化15】



10

スキーム 1 では、Y は、脱離基 X を活性化する任意の基であり得る。1 実施形態では、Y には、 $-\text{S}-$ 、 $\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$  またはそれらの組合せが挙げられ得るが、これらに限定されない。このスルホン化モノマーの活性化基は、非スルホン化モノマーの活性化基と同一であっても異なってもよい。X は、任意の活性化脱離基（例えば、ジハライド基またはジニトロ基）であり得る。好ましいジハライド基には、Cl、F または Br が挙げられるが、これらに限定されない。このビスフェノールでは、Z は、直接炭素-炭素単結合、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$  または  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$  であり得る。さらに、スキーム 1 は、その芳香族基としてフェニル基を使用して示されているものの、他の芳香族部分は、使用され得る。これらには、フェニル、ナフチル、テルフェニルおよびそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

## 【0038】

活性化芳香族モノマーに対するスルホン化活性化芳香族モノマーのモル比は、約 0.001 ~ 約 0.999 の範囲であり得る。このコモノマー（例えば、ビスフェノール）は、このスルホン化共重合体を生成するために、十分に化学量論的な量で使用される。

## 【0039】

以下の論述は、スルホン化ポリスルホンの形成に関する；しかしながら、当業者は、この論述の多くが他の型の上記重合体に適用でき、これは、本発明の範囲内であることを理解している。

## 【0040】

本発明の 1 実施形態は、スルホン化芳香族スルホンを含む、この場合、ポリスルホンのスルホン官能基に隣接した芳香環上で、少なくとも 1 個のスルホネート部分が存在している。この芳香環は、それがスルホン基に近接しているために、スルホン化反応には非活性化されている。この非活性化芳香環に対するスルホン化は、対応するモノマーをスルホン化することに続いて重合してポリスルホンを形成することにより、達成される。このようにして、この非活性化環のスルホン化は、維持される。

40

## 【0041】

このスルホン化ポリスルホン重合体の形成は、所望のスルホン化モノマー（これは、典型的には、ジハライドの形態である）を選択または作製することにより、起こる。このスルホン化モノマーは、次いで、適切なコモノマー（例えば、ビスフェノール）と縮合されて

50

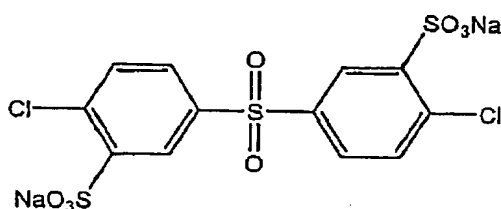
、このスルホン化ポリスルホン重合体を形成する。このスルホン化モノマーは、単独で、または非スルホン化モノマーと共に添加され得る。1つの特に有用なスルホン化モノマーには、3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン (SDCDPS) があり、これは、構造3で示される。そのジクロロ形態が検討されているものの、他のジハライド形態 (例えば、フルオロ形態) は、使用され得る。

【0042】

構造3。

【0043】

【化16】



SDCDPS

先に述べたように、非スルホン化モノマーは、このスルホン化モノマーと共に添加されて、このスルホン化共重合体を形成し得る。この非スルホン化モノマーは、得られる重合体または膜の所望の特性に依存して、変わり得る。3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを使用するとき、1つの有用な非スルホン化モノマーには、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS) がある。非スルホン化モノマーに対するスルホン化モノマーの相対モル比は、その材料の所望の特性に依存して変わり、約0.001~約1、好ましくは、約0.3~約0.6の範囲であり得る。上述のように、このスルホン基以外の他の活性化基は、使用され得る。

【0044】

このポリスルホンを形成するのに使用されるコモノマーもまた、得られる膜の所望の特性および用途に依存して、変えられ得る。1実施形態では、このコモノマーとして、ビスフェノールが使用される。機械的強度および耐熱性が重要なプロトン交換膜には、このコモノマーとして、4, 4'-ビフェノール、ヒドロキノン、6F-ビスフェノール、フェニルホスフィンオキシドビスフェノールまたは他の芳香族ビスフェノールが使用され得る。さらに、このビスフェノールは、追加脂肪族置換基または芳香族置換基を含有し得る。

【0045】

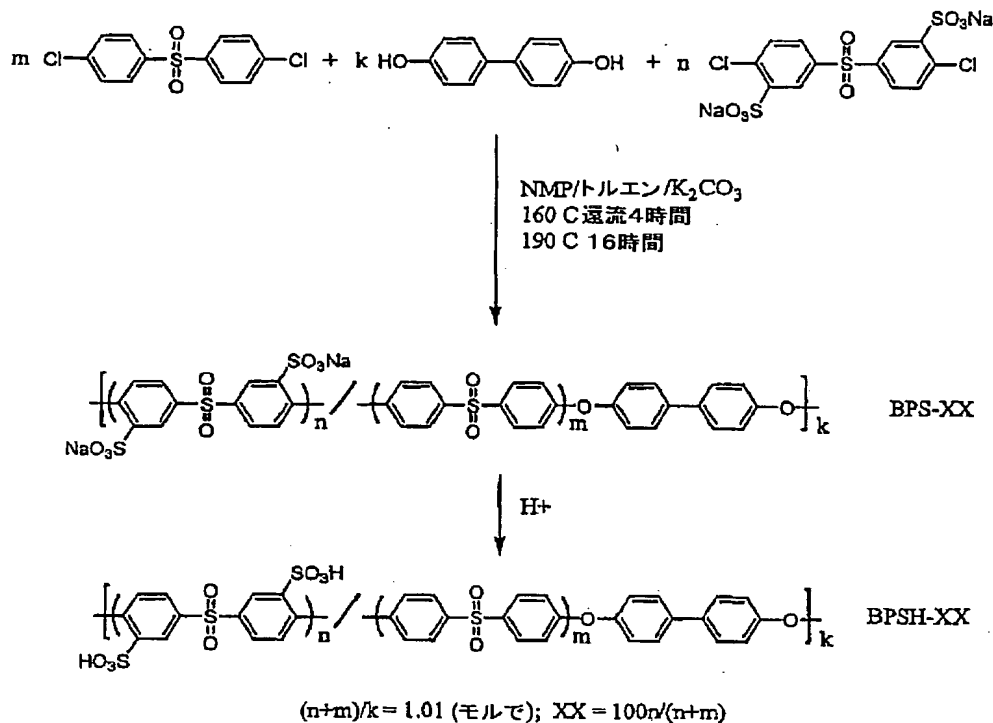
本発明の1実施形態は、スキーム2で示すように、3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよびジクロロジフェニルスルホンと4, 4'-ビフェノールとを直接縮合して、スルホン化ポリ (アリーレンエーテルスルホン) を形成することを包含する。

【0046】

スキーム2。スルホン化ポリ (アリーレンエーテルスルホン) の合成

【0047】

【化17】



10

20

スキーム 2 は、4, 4'-ビフェノールと縮合する SDCPDs および DCPDs を示しているものの、本発明の方法およびそれにより形成される燃料電池は、1 個またはそれ以上の芳香族基および 1 個またはそれ以上のスルホネート部分（これは、この芳香族基上に位置している）を含有する任意の芳香族スルホン化モノマーを考慮しており、このモノマーは、縮合反応により任意のコモノマー（特に、ビスフェノールが挙げられるが、これに限定されない）の対応する脱離基と反応する脱離基を含む。このコモノマーは、それ自体スルホン化活性化芳香族モノマーのモル比が、約 0.001 ~ 約 1、好ましくは、約 0.3 ~ 約 0.6 の範囲であることを含む。

30

## 【0048】

膜は、当業者に公知の方法により、このスルホン化共重合体から形成され得る。これらの膜は、燃料電池のプロトン交換膜として、またはイオン交換用途のイオン交換膜として、用途が見出されている。膜を形成する 1 方法は、このスルホン化重合体を適切な溶媒（例えば、DMAc）に溶解する工程に続いてガラス基材上に直接注型する工程を包含する。以下の実施例 1 でさらに詳細に述べるように、これらの膜は、公知の Nafion（登録商標）膜と同等かそれより高い導電率を示し、燃料電池技術で特定用途を有する。本発明の 1 実施形態は、スルホン化モノマーとコモノマーとを直接重合することにより製造された重合体を含有するプロトン交換膜を包含し、この場合、この膜は、少なくとも約 0.005 S/cm の導電率を有する。

40

## 【0049】

有用なスルホン化重合体の他の例には、スルホン化ポリイミドがある。このスルホン化ポリスルホンと同様に、この重合過程では、スルホン化モノマーが使用される。このポリイミドを形成するには、当業者に公知のポリイミドを調製する一般経路が使用され得、これには、このポリイミドをエステル酸反応または熱イミド化により形成する工程を包含する。

## 【0050】

適切なスルホン化ジアミンモノマーの例には、2, 5-フェニレンジアミンスルホン酸（PDA-H）、2, 5-フェニレンジアミンスルホネート、4, 4'-ジアミノ-ビフェ

50

ニル-2, 2'-ジスルホン酸または4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-2, 2'-ジスルホネートが挙げられるが、これらに限定されない。このジアミンのスルホネート形態のカチオンは、典型的には、重要ではなく、異なる金属または他の無機または有機カチオンの間で変わり得る。典型的な金属カチオンの例には、カリウム、ナトリウムおよびセシウムが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0051】

非スルホン化ジアミンをスルホン化ジアミンと併用するとき、非スルホン化ジアミンは、所望の膜の特性に依存して、変えられ得る。適切な非スルホン化ジアミンの例には、4, 4'-フルオレニリデンジアニリン (FDA)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) および他の類似のジアミン (例えば、オキシジアニリン) が挙げられるが、これらに限定されない。このスルホン官能基以外の官能基 (例えば、ケトン、ホスフィンオキシドなど) もまた、これらの重合体にて、用途が見出され得る。この非スルホン化アミンに対するスルホン化ジアミンの比は、この膜の所望の特性に依存して変えられ得、約0.001~約1の範囲であり得る。

#### 【0052】

この二無水物は、このポリアミドを形成するのに十分な化学量論量で、添加されるべきである。これらの量は、当業者に容易に決定できる。これらの二無水物は、得られる重合体材料の用途および所望の特性に依存して、変えられ得る。適切な二無水物の例には、ヘキサフルオラ二無水物 (hexafluoradiazanhydride) (6FDA) および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) およびナフタレン6員環二無水物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0053】

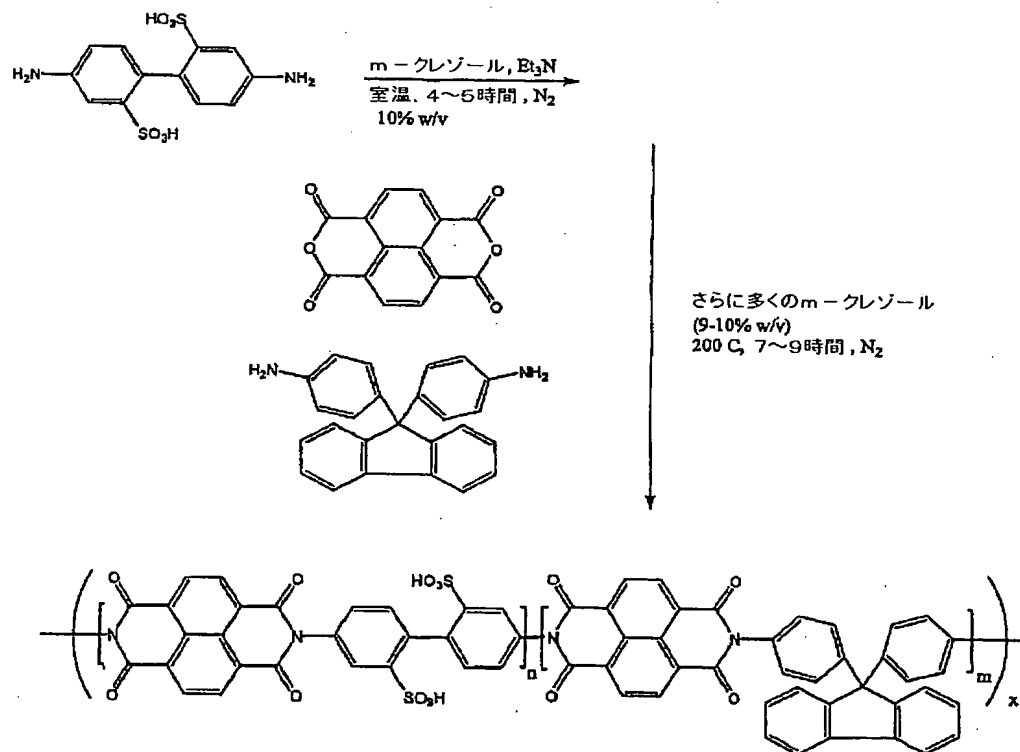
スキーム3は、熱的イミド化により形成されるスルホン化ポリアミドの形成を示している。

#### 【0054】

スキーム3。

#### 【0055】

#### 【化18】



以下の実施例 2 で述べるように、本発明に従って形成されたスルホン化ポリイミドは、導電性であり、また、比較的熱的に安定であった。

【0056】

燃料電池の作動温度は、重要である。作動温度が高いと、その電極触媒の一酸化炭素毒作用が低下する。しかしながら、この温度が高くなるにつれて、燃料電池の膜を水和状態に保つことが困難となる。脱水した膜は、イオン伝導性を失い、結果として、収縮が原因で、燃料電池部品間の接触が乏しくなり得る。

【0057】

上述のスルホン化重合体膜は、プロトン交換膜およびイオン交換膜として有用である。本発明の 1 つの重要な特徴は、このスルホン化重合体とヘテロポリ酸 (HPA) とを組み合わせることでナノ複合材料膜を形成することにある。このヘテロポリ酸は、このナノ複合材料膜に非常によく分散されて、実質的に透明な膜が得られる。ヘテロポリ酸を含有する本発明のナノ複合材料膜では、この燃料電池を 100℃より高い温度で運転でき、その水吸収を少なくしつつ、この膜のプロトン伝導性を向上させる。この結果は、殆どスルホン酸ベースの膜のプロトン伝導性が、典型的には、膜含水量に直接関係しているもので、予想外である。さらに、ヘテロポリ酸を備えた Nafion (登録商標) ベースのシステムでは、そのヘテロポリ酸の分散が低く、また、導電性が低い。

【0058】

無機ヘテロポリ酸は、典型的には、低レベルの水和でプロトン伝導性を高めるために、局所規模で膜内に水を保持するのを助けるように、添加されている。本発明のナノ複合材料膜は、高いプロトン伝導性および低い水吸収を示し、これは、それらを、燃料電池内でのプロトン交換膜の候補にする。

【0059】

本明細書中で使用する「ヘテロポリ酸」、「無機ヘテロポリ酸」および「HPA」は、当業者に公知の意味を有し、特に、Katsoulis, D. E., 「A Survey of Applications of Polyoxometalates」 Chemical Reviews, 1 巻、359~387 ページ (1998) (本明細書中において、その全体が具体的に参考として援用される) で述べられている。

【0060】

これらのナノ複合材料膜は、このスルホン化重合体およびヘテロポリ酸の混合物を溶液注型することにより、形成され得る。スルホン化重合体に対するヘテロポリ酸の重量比は、約 10%~約 60% の範囲であり得る。この比は、使用するスルホン化重合体の種類およびヘテロポリ酸の種類に依存して、変わる。使用され得る種類のスルホン化重合体には、上記スルホン化重合体のいずれかが挙げられる。ヘテロポリ酸の種類には、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0061】

本発明のある実施形態は、以下の実施例で説明する。これらの実施例は、例示の目的で提供されており、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

【0062】

(実施例 1)

(スルホン化ポリスルホン)

スキーム 4 に従って、所望のスルホン化モノマーを調製した。4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを発煙硫酸と反応させたのに続いて、塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムで中和した。この求電子性芳香族置換プロセスにより、スルホン基がメタ位置にあり塩素基がオルト位置にある誘導体を得られる。この化学構造を、プロトン NMR および炭素 NMR、ならびに質量分析法、赤外スペクトルおよび元素分析により確認した。80% 近い収率で、予想された構造が得られた。

【0063】

(スキーム 4. SDCDPS の合成)

10

20

30

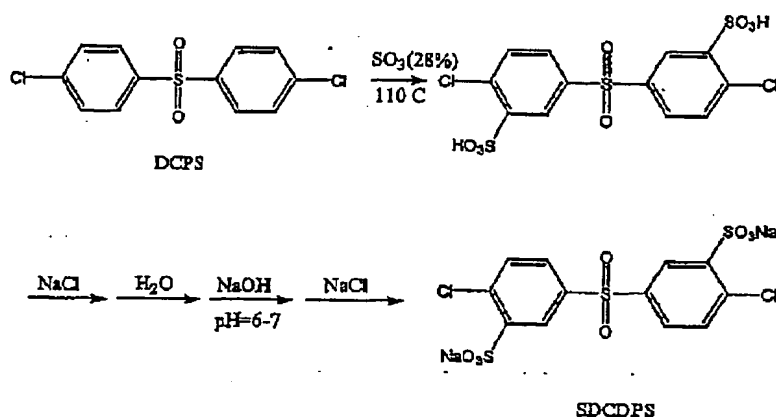
40

50



【 0 0 6 4 】

【 化 1 9 】



10

スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）を、ジハライド（DCDPS + SDCDPS）の全濃度に対して 0 %、40 %、60 % および 100 % の SDCDPS で、ビフェノール、DCDPS および SDCDPS の求核芳香族置換重縮合によって、首尾よく合成した。この重合体合成（スキーム 1）は、NMP（これは、共沸剤として、トルエンを含有していた）中にて、制御した量のスルホン化活性化ハライド（SDCDPS）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよびビフェノールを縮合する工程を包含する。置換した活性化ハライドは、明らかに反応性が低く、溶解性が低いようである。それゆえ、高分子量に必要な温度は、通常よりもある程度高かった（約 190 °C まで）。これらの重合は、SDCDPS のナトリウム塩形態で行い、そのスルホン酸塩の非常に高い安定性を利用した。

20

【 0 0 6 5 】

（表 1．ビフェノールベースのスルホン化共重合体組成物の合成および特性付け）

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

| 重合体     | モノマー<br>DCDPS | (mmol)<br>SDCDPS | NMP<br>[η] <sub>25°C</sub><br>(dl/g) | 含水量<br>(%) <sup>(a)</sup> | 導電性<br>S/cm |
|---------|---------------|------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------|
| BPS-00  | 10            | 0                | 0.61                                 | 0.4                       | 0           |
| BPSH-40 | 6             | 4                | 2.3                                  | 31                        | 0.11        |
| BPSH-60 | 4             | 6                | 3.3                                  | 78                        | 0.17        |
| BPS-100 | 0             | 10               | —                                    | WS <sup>(b)</sup>         | —           |

30

（a）：25 °C で 24 時間；（b）：含水量；（c）Nafion（登録商標）1135 対照は、0.12 であった。

【 0 0 6 7 】

回収した収量は、定量的であり、25 °C で NMP 中にて測定した固有粘度は、高かった（表 1）。その固有粘度は、スルホネート基により影響され、これは、高い分子間会合に関連していると考えられる。この点で、その重合体鎖に、1 繰り返し単位あたり、1.2 個までの SO<sub>3</sub>Na 基（60 mole % SDCDPS）を導入すると、高分子量で強靱なフィルム形成材料が得られた。それに加えて、全てのスルホン化膜は、この親水性スルホン化基を導入したために、非スルホン化膜より、水の摂取が高いことが明らかとなった（表 1）。100 % SDCDPS のシステムは、水溶性であった。特性付けおよび導電率測定のために希酸溶液を使用して、ナトリウム形成膜（BPS）を、それらの対応する酸形態（BPSH）に移行した。

40

【 0 0 6 8 】

これらのナトリウムスルホネート基の首尾よい導入は、FT-IR スペクトルで確認し、

50

この場合、 $1030\text{ cm}^{-1}$  および  $1098\text{ cm}^{-1}$  での強力な特徴的なピークは、 $\text{SO}_3\text{Na}$  の対称ストレッチおよび非対称ストレッチに帰属していた。ビフェノールおよび DCDPS から調製した非置換対照材料に関連したモードはなかった。

【0069】

非水性電位差滴定を、プロトン交換基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) の含量を定量的に測定するために使用した。DMAc 中の乾燥 BPSH 溶液を、標準的な水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (イソプロパノール中で約  $0.05\text{ N}$ ) により滴定した。1 つのはっきりとした滴定終点が観察され、このことは、強酸 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) と塩基との反応を示していた。その重合体鎖に全てのスルホン化モノマーが取り込まれたと仮定して、BPSH-40 および BPSH-60 用の理論イオン交換能 (IEC) は、それぞれ、 $1.7\text{ meq/g}$  および  $2.4\text{ meq/g}$  であり、これらは、表 2 の実験データとよく一致している。上記結果の全ては、 $\text{SO}_3\text{Na}$  およびプロトン導電性基への変換後の  $-\text{SO}_3\text{H}$  が、副反応なしにスルホン化モノマーを経由して導入できることを示しており、これらのことは、しばしば、ポストスルホン化方法で観察される。さらに、このイオン導体を、非活性化フェニル環上に位置付けた (このことは、高い安定性を与えるはずである)。

【0070】

(表 2、 $25^\circ\text{C}$  (a)) で固有粘度および IEC 保持により示されるような 40 モル% または 60 モル% 共重合体の  $-\text{SO}_3\text{H}$  基の短期熱安定性)

【0071】

【表 2】

| 劣化温度<br>(Aging T)<br>$^\circ\text{C}$ | BPSH-40                 |             | BPSH-60                 |             |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
|                                       | IV <sup>b)</sup> (dL/g) | IEC (meq/g) | IV <sup>b)</sup> (dL/g) | IEC (meq/g) |
| $25^\circ\text{C}$                    | 2.3                     | 1.5         | 3.3                     | 2.2         |
| $100^\circ\text{C}$                   | 2.1                     | 1.6         | 3.1                     | 2.3         |
| $140^\circ\text{C}$                   | 2.4                     | 1.6         | 3.2                     | 2.3         |
| $180^\circ\text{C}$                   | 2.4                     | 1.6         | 3.2                     | 2.1         |
| $220^\circ\text{C}$                   | 2.1                     | 1.6         | 3.5                     | 2.2         |
| $260^\circ\text{C}$                   | 2.2                     | 1.5         | PS***                   | -           |

a) : この BPSH 膜は、固有粘度および IEC の測定前に、空気中にて、30 分間にわたって、各温度で、処理した。

【0072】

b) : 固有粘度は、NMP 中にて、 $25^\circ\text{C}$  で、測定した。\*\*\* は、一部溶解性であり、これは、分枝化の熱的な始まりを示している。

【0073】

$-\text{SO}_3\text{H}$  基の安定性は、非水性電位差滴定と固有粘度測定との組合せにより、調べた。この遊離酸膜は、燃料電池用のプロトン交換膜で非常に重要な形態であるが、小モデル分子実験から予想され得るよりも著しく高い安定性を示した。その分子構造は、安定 IEC および固有粘度値 (表 2) から判明しているように、0.5 時間にわたって、空気中で、 $220^\circ\text{C}$  まで安定であった。理論で束縛するつもりはないものの、非活性化フェニル環は、重合前のモノマー上に位置しているので、そのイオン導電性について良好な規定位置であり、そして、脱スルホン化に必要であると予想される中間体カルボカチオンがこのようなスルホン非活性化環上で安定化し難いので、脱スルホン化に対して、より安定である。

【0074】

完全に水和した酸形態膜は、40/60 および 60/40 共重合体に対して、それぞれ、 $0.11\text{ S/cm}$  および  $0.17\text{ S/cm}$  の室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) プロトン導電率を有していたのに対して、Nafion (登録商標) 1135 (IEC  $0.91\text{ meq/g}$ ) の導電率は、同じ条件下にて、 $0.12\text{ S/cm}$  であった。Nafion (登録商標) 1135 と比較して 60% BPSH の高い導電率は、恐らく、BPSH のより大きい IEC および

10

20

30

40

50

水の取り込みの結果である。両方の因子は、N a f i o n（登録商標）の観察されたプロトン導電率に影響を与えることが既に明らかになった。60% P S Hの水取り込みは、対照N a f i o n（登録商標）膜の37重量%の水取り込みと対照的に、70重量%であった。導電率の測定は、図1で図示した導電性セルで実行した。この導電性セルは、蝶ネジ2と共に、非導電性重合体ブロック1を含む。重合体ブロック1には、環境と平衡にするために、開口部3が存在している。膜4（例えば、プロトン交換膜）は、重合体ブロック1と黒化白金箔電極5との間に挟まれている。電極5は、導電率信号を運ぶリード線6を有する。

#### 【0075】

そのスルホン化活性化ハライドを直接重合することにより、それ以外はかなり類似した「ポリスルホン」重合条件を使用して、1繰返し単位あたり1.2個までのスルホネート基（60モル%）を含有するポリ（アリーレンエーテルスルホン）を調製することに成功した。溶媒注型方法により得た強靱な酸形態フィルムは、非常に高いプロトン導電率および良好な安定性を示した。それゆえ、類似のプロセスにより製造したこの材料は、燃料電池用の新しいプロトン交換膜に有用であるはずである。

#### 【0076】

##### （実施例2）

##### （スルホン化ポリイミド）

スルホン化ポリイミドを、D A D P D SおよびB P D Aを使用して、0、10、25、40、60、75および100モル%で製造した。次いで、これらのスルホン化ポリイミドを、膜に形成した。イオン導電率および水の取り込みの測定値を得、表3で報告する。10%～40%を含有する膜は、導電性であり、水の取り込みが6.2～28.5重量%の範囲であった。これらの材料を熱安定性についてもまた試験した。表4で示すように、これらの膜が空气中で5%の重量損失を示した温度は、260～541℃の範囲であった。

#### 【0077】

（表3. B P D A / s - D A D P S のイオン導電率および水の取り込み）

#### 【0078】

##### 【表3】

| 重合体              | s-DADPS<br>(モル%) | IEC<br>(meq/g) | 水の<br>取り込み <sup>a</sup><br>(% w/w) | $\lambda^a$<br>(H <sub>2</sub> O モル<br>/SO <sub>3</sub> ) | 導電率 <sup>b</sup><br>$\times 10^4$ (S/cm) |
|------------------|------------------|----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| BPDA/s-DADPS-00  | -0-              | -0-            | c                                  | C                                                         | -                                        |
| BPDA/s-DADPS-10  | 10               | 0.341          | 6.2                                | 12.12                                                     | 0.4                                      |
| BPDA/s-DADPS-25  | 25               | 0.784          | 15.9                               | 13.52                                                     | 0.7                                      |
| BPDA/s-DADPS-40  | 40               | 1.161          | 28.5                               | 16.36                                                     | 1.5                                      |
| BPDA/s-DADPS-60  | 60               | 1.583          | 37.7                               | 15.87                                                     | -                                        |
| BPDA/s-DADPS-75  | 75               | 1.852          | 55.5                               | 16.59                                                     | -                                        |
| BPDA/s-DADPS-100 | 100              | 2.230          | W.S                                | W.S                                                       | W.S                                      |

（表4. B P D A / s - D A D P S の熱安定性）

#### 【0079】

##### 【表4】

| 重合体              | スルホン化<br>ジアミン<br>(モル%) | m/n     | $[\eta]^a$<br>dL/g | 空气中で5%<br>の重量損失 <sup>b</sup><br>(°C) | T <sub>g</sub> <sup>c</sup><br>(°C) |
|------------------|------------------------|---------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| BPDA/s-DADPS-00  | 0                      | 0/10    | 0.83               | 541                                  | 201                                 |
| BPDA/s-DADPS-10  | 10                     | 1/10    | 1.21               | 319                                  | 212                                 |
| BPDA/s-DADPS-25  | 25                     | 2.5/7.5 | 1.78               | 310                                  | 226                                 |
| BPDA/s-DADPS-40  | 40                     | 4/6     | 2.31               | 298                                  | 242                                 |
| BPDA/s-DADPS-60  | 50                     | 6/4     | 3.17               | 287                                  | n/o                                 |
| BPDA/s-DADPS-75  | 60                     | 7.5/2.5 | 3.82               | 272                                  | n/o                                 |
| BPDA/s-DADPS-100 | 100                    | 10/0    | 4.35               | 260                                  | n/o                                 |

10

膜はまた、0、10、25、40、60、75および100モル%で、BPDAおよびDADPPOから製造したスルホン化ポリイミドからも形成した。表5で分かるように、10%~40%を含有する膜は、導電性であり、水の取り込みが4.2~20.7重量%の範囲であった。表6で示すように、これらの膜が空气中で5%の重量損失を示した温度は、257~541°Cの範囲であった。

(表5. BPDA/s-DADPPOのイオン導電率および水の取り込み)

[0080]

[表5]

| 重合体               | s-DADPPO<br>(モル%) | IEC<br>(meq/g) | 水の<br>取り込み <sup>a</sup><br>(% w/w) | $\lambda^a$<br>(H <sub>2</sub> Oモル・<br>/SO <sub>3</sub> ) | 導電率 <sup>b</sup><br>x 10 <sup>-4</sup> (S/cm) |
|-------------------|-------------------|----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| BPDA/s-DADPPO-00  | 0                 | 0              | c                                  | c                                                         | c                                             |
| BPDA/s-DADPPO-10  | 10                | 0.17           | 4.2                                | 10.2                                                      | 0.27                                          |
| BPDA/s-DADPPO-25  | 25                | 0.43           | 10.3                               | 12.45                                                     | 0.45                                          |
| BPDA/s-DADPPO-40  | 40                | 0.69           | 20.7                               | 13.36                                                     | 0.92                                          |
| BPDA/s-DADPPO-60  | 60                | 1.03           | 31.2                               | 12.87                                                     | -                                             |
| BPDA/s-DADPPO-75  | 75                | 1.29           | 43.6                               | 13.65                                                     | -                                             |
| BPDA/s-DADPPO-100 | 100               | 1.72           | W.S                                | W.S                                                       | W.S                                           |

20

(表6. BPDA/s-DADPPOの熱安定性)

[0081]

[表6]

| 重合体               | スルホン化ジアミン<br>(モル%) | m/n     | $[\eta]^a$<br>dL/g | 空气中で5%の<br>重量損失 <sup>b</sup><br>(°C) | T <sub>g</sub> <sup>c</sup><br>(°C) |
|-------------------|--------------------|---------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| BPDA/s-DADPPO-00  | 0                  | 0/10    | 0.83               | 541                                  | 201                                 |
| BPDA/s-DADPPO-10  | 10                 | 1/10    | 0.97               | 317                                  | 208                                 |
| BPDA/s-DADPPO-25  | 25                 | 2.5/7.5 | 1.45               | 320                                  | 222                                 |
| BPDA/s-DADPPO-40  | 40                 | 4/6     | 2.00               | 296                                  | 224                                 |
| BPDA/s-DADPPO-60  | 60                 | 6/4     | 2.54               | 283                                  | 238                                 |
| BPDA/s-DADPPO-75  | 75                 | 7.5/2.5 | 3.22               | 270                                  | n/o                                 |
| BPDA/s-DADPPO-100 | 75                 | 10/0    | 3.72               | 257                                  | n/o                                 |

40

(実施例3)

(プロトン交換膜ナノ複合材料)

50

(重合体の合成および複合材料膜の作製)

3, 3'-ジスルホン化4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン (SDCDPS) を、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS、BP Amoco) と発煙硫酸とを反応させることに続いて、塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムで中和することにより調製した。このモノマーの化学構造は、 $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMR、ならびに質量分析法、赤外スペクトルおよび元素分析により確認した。0、20、40および60モル%のSDCDPSで、4, 4'-ビフェノール (Eastman Chemical)、DCDPSおよびSDCDPSを直接縮合することにより、ビフェノールベースのスルホン化 (アリーレンエーテルスルホン) を合成した。共重合は、N-メチル-2-ピロリドン中にて、190℃で、無水炭酸カリウムの存在下にて、高分子量まで、定量的に進行した (スキーム1)。次いで、これらの共重合体を、それらの塩形態で、希硫酸中で沸騰させることに続いて脱イオン水で24時間洗浄し、そして80℃で24時間乾燥することにより、対応する酸形態に変換した。

10

【0082】

複合材料膜を、この酸形態スルホン化ポリ (アリーレンエーテルスルホン) (BPSH) およびリンタンングステン酸 (HPA、Fluka Chemicals) を使用して、溶媒注型方法により調製した。このBPS重合体およびHPA粉末をジメチルアセトアミド (DMAc) (10重量%) に添加し、その溶液を、80℃で、12時間攪拌した。BPS重合体に対するHPAの重量比は、0%から60%へと変わった。この溶液を透明なガラス板上へと注型し、乾燥室素流下にて、80℃で、24時間にわたって、次いで、真空下にて、80℃で、24時間にわたって、加熱ランプで乾燥した。その透明注型フィルムは、黄色がかった色合いを有し、厚さ150μmで、殆ど厚さの変化がなかった。

20

【0083】

(形態学)

タッピング型原子間顕微鏡検査 (TM-AFM) を、Digital Instruments Dimension 3000を使って、約40N/mの力の定数を有する微小組立カンチレバー (micro-fabricated cantilevers) を使用して実行した。試料は、約35%の相対湿度で撮像した。荷電を最小にするために、低入射ビーム電圧 (7kV) で、電界放出走査電子顕微鏡検査 (FE-SEM、Leo 1550 Gemini) を実行した。試料を、低温状態で粉碎し、撮像前に、金の薄層で真空スパッタリングした。

30

【0084】

そのマトリックス重合体の微相分離により、このナノ複合膜用のテンプレートが得られる。この膜の溶液注型中にて、この重合体骨格およびHPAに結合したスルホン酸部分の配位 (恐らく、水素結合) により、この無機HPAは、主に、そのイオン性親水性領域に存在するようになる。BPSH (0)、BPSH (20)、BPSH (40)、BPSH (50) およびBPSH (60) 用のベース重合体の微相分離は、TM-AFMにより観察し、そしてナノ複合材料と比較した。

【0085】

ナノ複合材料の電界放出電子顕微鏡写真により、このHPAの大部分は、非常によく分散されていることが明らかとなったが、しかしながら、一部、大きい集塊物が観察できた。この走査電気顕微鏡写真により、そのHPSに富んだ領域は、この原子間力顕微鏡写真で走査されたイオン性領域とほぼ同じ大きさであることが明らかとなった。純粋なマトリックス重合体のFE-SEMは、いずれの特徴も示さない。

40

【0086】

(水の取り込み)

これらの複合材料膜の水の取り込みは、簡単な重量差手法により、決定した。これらの複合材料膜を、まず、室温で、24時間にわたって、脱イオン水に浸けた。この湿潤膜を、次いで、プロット乾燥して、表面小滴を除去し、素早く秤量した。これらの湿潤膜を、80~100℃で、真空乾燥し、そして再度秤量した。これらの膜の水の取り込みは、その

50

乾燥膜を参照して、吸収された水の重量増加により計算し、水分吸収重量パーセントとして報告した。

#### 【0087】

(機械的特性)

引張り特性は、5 mm/分のクロスヘッド速度を使用して、Instron (モデル4204) で測定した。ASTM 638-94 (Type V) に従って、膜厚130  $\mu$ mの溶液注型フィルムを調製した。それらの試験片を、80℃で乾燥し、引き続いて、室温で、約35%の相対湿度下にて、試験した。

#### 【0088】

浸水型フィルムクランプを備えたTA Instruments DMA 2980上で、動的機械分析(DMA)を実行した。この浸水型フィルムクランプにより、液水環境で完全に水和した試料を使って、動的分析が可能となる。この測定を開始するために、周囲湿度で、1 Hzの周波数を適用した。水平状態の保存弾性率に達すると、次いで、この測定を継続しつつ、その浸漬セル内に、室温の水をピペットで移した。それに対応した弾性率の低下を記録し、新たな水平状態の弾性率に達するまで、この測定を継続した。

#### 【0089】

(ナノ複合材料成分の溶解度)

複合材料プロトン交換膜の文献におけるいくつかの報告がある。重合体/重合体および無機/有機複合材料の両方は、燃料電池用途に適用されている。

#### 【0090】

成分溶解度は、主に、これらの膜の透明性により、測定した。屈折率の異なる成分を有する透明複合材料では、透明膜は、分散した成分が特に0.1  $\mu$ m未満で存在している場合にのみ、可能である。

#### 【0091】

この膜から通常の水溶性HPA成分を抽出することもまた、問題である。液水に浸した後のNafion (登録商標) およびBPSマトリックスのAFM顕微鏡写真を撮った。HPAを抽出したNafion (登録商標) 複合材料には、穴が見えたのに対して、このHPA/BPSナノ複合材料では、このような特徴は現れなかった。Nafion (登録商標) ベースの複合材料は、不透明であり、HPA成分の抽出は、重量測定により確認した。BPSベースの複合材料は、透明であり、30℃でのHPAの抽出は、1~2%程度である。

#### 【0092】

(導電性に対するスルホン化および水の取り込みの効果)

この重合体マトリックスのジスルホン化のモル%は、水の取り込みおよびそのプロトン導電率の両方に大きな効果を有する。完全に水和した状態における室温での導電率は、10 Hz~1 MHzの周波数範囲にわたって、Solatron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzerを使用して、測定した。この膜の抵抗がシステムの応答を確実に支配するように、そのセルの形態を選択した。このフィルムの抵抗は、最小仮想応答を生じる周波数で得た。この膜の導電率は、このセルの測定した抵抗および形態から計算できる。図2(a)および2(b)で示すように、そのスルホン酸含量が増えるにつれて、そのベース重合体の水吸収パーセントおよび導電率の両方が高くなる。

#### 【0093】

この燃料電池の電流密度を高くするためには、この膜の導電率を最大にすることが望ましい。しかしながら、この導電率は、この膜の水吸収と均衡させなければならない。水の取り込みが大きすぎると、膜が膨潤し、この燃料電池の部品間の接触が乏しくなり得る。

#### 【0094】

やや驚くべきことに、これらのナノ複合材料膜は、その純粋な重合体にわたって、減少した水吸収および上昇した導電率の両方を示した。このナノ複合材料中のHPAの重量割合を高めると、その水の取り込みが系統的に少なくなる。この複合材料膜の水の取り込みに

10

20

30

40

50

対するH P Aの効果は、図3で示す。

【0095】

水の取り込みの減少は、スルホン酸とH P Aとの間の相互作用が原因である。このナノ複合材料の水の取り込みの減少を別にして、この相互作用は、湿潤燃料電池環境において、水溶液H P Aが抽出されることを妨げる。

【0096】

このH P Aとスルホン酸との間の特定の相互作用は、F T I R分光法により解明した。おそらく、このH P A / B P S複合材料の最も重要な特性は、それらが純粋な重合体よりも高い温度で水を保持する能力である。高温でのナノ複合材料中の水の存在を見るために、F T I Rを使用した。図4では、 $3500 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ の幅の広いピークは、このナノ複合材料中にて、 $180^\circ\text{C}$ でも、水が保持されていることを示しているのに対して、その温度では、この純粋なB P S H膜では、水が存在していない。

【0097】

このH P Aとスルホン酸部分との間の相互作用はまた、たとえ含水量が低くても、この複合材料の導電率の上昇を説明するのに役立つ。このH P Aは、そのスルホネート基に由来のプロトンの酸性度または解離を高めるのに役立つ。図5は、このH P A / B P Sナノ複合材料ならびに純粋なB P SおよびN a f i o n（登録商標）膜の導電率を示す。

【0098】

このナノ複合材料の導電率はまた、高温にて、水蒸気環境で、そのマトリックス重合体よりも高い。導電率の測定は、湿度 $100\%$ で、 $130^\circ\text{C}$ までで行った。図6は、膜導電率を温度の関数として示す。

【0099】

（機械的特性）

N a f i o n（登録商標）の機械的特性は、高温P E Mとしてのその主な欠点の1つである。N a f i o n（登録商標）の低いガラス転移温度および弾性率は、その相当な水吸収が原因で、さらに低下する。完全に芳香族のポリ（アリーレンエーテル）のガラス転移温度および弾性率は、高いことが知られている。これらの膜の応力-歪み挙動は、図7で示す。図7の材料は、リンタングステン酸を添加していないB P S H-40（曲線1）、30重量%リンタングステン酸を添加したB P S H-40（曲線2）、60重量%リンタングステン酸を添加したB P S H-40（曲線3）、リンタングステン酸を添加したB P S H-40（曲線4）およびN a f i o n（登録商標）（曲線5）として確認される。

【0100】

N a f i o n（登録商標）は、周囲条件では、ゴム様材料のように挙動するのにに対して、他のスルホン化系は、高性能熱可塑性物質と似た特性を有する。H P Aを含むスルホン化系（曲線2～4）は、H P Aを含まないスルホン化系（曲線1）を上回る高い強度を示した。

【0101】

インサイチュのD M Aを実行して、それらの材料の弾性率に対する水の取り込みの効果を評価した。図8から分かるように、これらの材料の弾性率は、それらの膜を液水に曝したとき、低下する。

【0102】

水性環境での材料の弾性率を比較すると、2枚のB P Sベースの膜は、N a f i o n（登録商標）よりも高い弾性率を有し、このことは、堅い骨格のポリ（アリーレンエーテル）が乾燥環境および湿潤環境の両方で高い弾性率を有するという仮説を支持する。予想できるように、30重量%H P Aを取り込んでいるナノ複合材料膜は、乾燥状態および湿潤状態の両方で、未充填膜よりも高い弾性率を有する。B P S Hベースの材料（純粋な重合体およびナノ複合材料）の弾性率は、それぞれ、4.5倍および3.0倍低下したのに対して、N a f i o n（登録商標）の弾性率は、1.4倍しか低下しない。このことは、これらのB P S Hベースの材料が、それらのガラス転移温度にわたって、そのガラス状態からゴム水平域へと低下するのにに対して、N a f i o n（登録商標）は、乾燥状態で、ゴム

10

20

30

40

50

材料として始まるという事実が原因である。スルホン化プロトン交換膜では、その水の取り込みは、これらの重合体のガラス転移を低下させるが、その堅い骨格のために、その弾性率は、N a f i o n (登録商標)よりも高いままである。

【0103】

プロトン交換ナノ複合材料膜は、それらの純粋な重合体相当物よりも、ある程度異なる利点を示す。これらの複合材料は、プロトン導電率を犠牲にすることなく、水の取り込みが低かった。このことは、典型的には、任意の無機充填剤がこの膜の導電率を妨げたので、水和プロトン交換膜において、重要な進歩である。それに加えて、このスルホン酸とH P Aとの間の特定の相互作用により、通常水溶性のH P Aは、水性環境では、この複合材料から抽出できない。

【0104】

そのマトリックス重合体の化学的性質は、2つの理由から重要である。第一に、この重合体の化学的性質は、この複合材料の無機成分と調和するように最適化できる。第二に、この重合体の化学的性質、すなわち、その鎖の両親媒性は、そのスルホン酸およびH P Aの強力な結合のために、この複合材料の微相形態を決定する。この無機H P Aは、水の沸点より高い良好な導電性を生じる温度で、この膜内で水を保持するのを助け、この重合体材料の弾性率を高める。その燃料中の一酸化炭素の毒作用を低くするために、この燃料電池の作動温度が120℃より高くなるにつれて、このプロトン交換膜の加湿は、困難となる。本明細書中で報告したH P Aナノ複合材料は、低い相対湿度で、良好なプロトン導電率を保持でき、低い弾性率の膜材料で遭遇する機械的な故障を少なくなる。

【0105】

(実施例4)

(スルホン化ポリスルホン膜の溶解度研究)

D C D P S (60%)およびS D C D P S (40%)を4, 4'-ビフェノールと縮合することにより、スルホン化ポリスルホン(B P S H-40)を形成した。このB P S H-40重合体から膜を形成し、これを、120℃に制御した温度および100%湿度で、圧力ボンベ内に置いた。この膜は、1000時間にわたって、化学的および機械的に安定であった。

【0106】

本発明は、その好ましい実施形態の点から記述しているものの、当業者は、添付の請求の範囲の性質および範囲内で、本発明を改良して実行できることを認識している。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、膜を備えた導電性セルの図示である。

【図2】

図2は、導電性(a)および水の取り込み(b)に対するスルホン化の効果を示すプロットを含む。

【図3】

図3は、スルホン化レベルおよびH P A含量の関数としてのナノ複合材料P E Mの水の取り込みを示すプロットである。

【図4】

図4は、180℃で完全に水和したときの膜のF T I Rスペクトルである。

【図5】

図5は、ナノ複合材料および重合体膜のプロットである。

【図6】

図6は、飽和水蒸気内でのプロトン導電率のプロットである。

【図7】

図7は、P E Mの応力歪み挙動のプロットである。

【図8】

図8は、乾燥状態および湿潤状態でのP E Mの保存弾性率のプロットである。

10

20

30

40

50



【図 2】

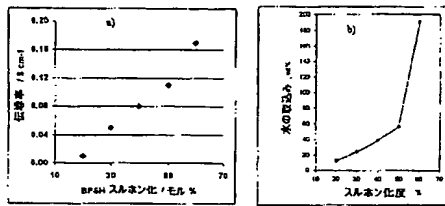


Figure 2

【図 3】

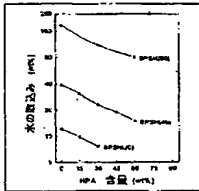


Figure 3

【図 4】

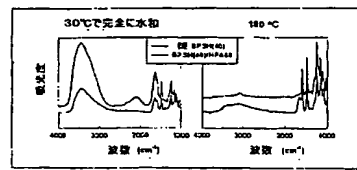


Figure 4

【図 5】

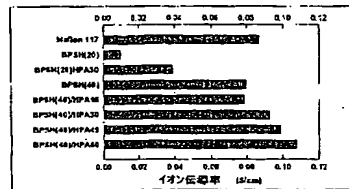


Figure 5

【図 6】

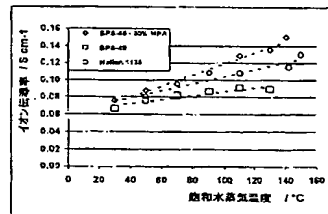


Figure 6

【図 7】

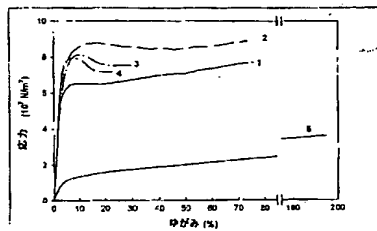


Figure 7

【図 8】

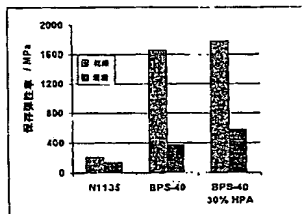


Figure 8

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau

PCT

(43) International Publication Date  
28 March 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/25764 A1(51) International Patent Classification: H01M 8/10, (74) Agents: WHITTHAM, Michael, E. et al.; McGuire Woods,  
COB 69/26, 75/00 LLP, 1750 Tysons Boulevard, Suite 1800, McLean, VA  
22102-4215 (US)

(21) International Application Number: PCT/US01/29293

(22) International Filing Date:  
20 September 2001 (20.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
63/734,177 20 September 2000 (20.09.2000) US(71) Applicant: VIRGINIA TECH INTELLECTUAL  
PROPERTIES, INC. (US/US); Suite 1625, 1872 Pratt  
Drive, Blacksburg, VA 24060 (US).(72) Inventors: MCGRAITH, James, F.; 902 Elliot Drive,  
Blacksburg, VA 24060 (US); HICKNER, Michael; 703  
Tune Creek Road, Blacksburg, VA 24060 (US); WANG,  
Peng; 611 Clay Street, Apt. 12, Blacksburg, VA 24060  
(US); KIM, Yu-Seung; 3600 Richmond Lane #C, Blacks-  
burg, VA 24060 (US).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/25764 A1

(54) Title: ION CONDUCTING SULFONATED POLYMERIC MATERIALS

(57) Abstract: Sulfonated polymers are made by the direct polymerization of a sulfonated monomer to form the sulfonated poly-  
mers. The types of sulfonated polymers may include polysulfones or polyimides. The sulfonated polymers can be formed into  
membranes that may be used in proton exchange membrane fuel cells or as ion exchange membranes. The membranes formed from  
the sulfonated polymers exhibit improved properties over that of Nafion®. A heteropoly acid may be added to the sulfonated poly-  
mer to form a nanocomposite membrane in which the heteropoly acid is highly dispersed. The addition of a heteropoly acid to the  
sulfonated polymer increases the thermal stability of the membrane, enhances the conductivity above 100 °C, and reduces the water  
swells of the membrane.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

## ION-CONDUCTING SULFONATED POLYMERIC MATERIALS

Field of the Invention

The present invention is directed to ion-conducting sulfonated polymeric materials formed from the direct polymerization of a sulfonated monomer with at least one other monomer to form a sulfonated polymer. These sulfonated polymers have particular application in proton exchange membranes for fuel cells and for ion exchange membranes. In addition, this invention has application in the synthesis of sulfonated polysulfones and sulfonated polyimides in proton exchange membranes.

Background of the Invention

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have great potential as an environmentally friendly energy source. Fuel cells have been used in the space program since the 1960's, but recently with the focus on "green" resources, fuel cells have come to the forefront of commercialization. Specifically, fuel cells are being explored for use in automobiles, electronics, and stationary power applications.

Perhaps the most critical component of the fuel cell is the proton exchange membrane (PEM). For the last 30 years, the industry standard for the PEM component of the fuel cell has been Nafion® (polyperfluoro sulfonic acid) by DuPont.

Nafion® membranes display sufficient proton conductivity (~0.1 S/cm), good chemical resistance, and mechanical strength. Some of the membrane's disadvantages include high cost, reduced conductivity at high temperatures (>80°C), and high methanol permeability in direct methanol fuel cells.

Increasing the operation temperature of fuel cells is important for several reasons. Firstly, higher operating temperatures in the fuel cell decreases the carbon monoxide poisoning of the electrocatalyst. Carbon monoxide in concentrations of a few parts per million can adversely affect performance at temperatures around 80°C.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Secondly, higher temperatures increase reaction kinetics of hydrogen oxidation on the anode and oxygen reduction on the cathode. However, as the temperature is increased, it becomes more difficult to keep the membrane hydrated. Dehydrated membranes lose ionic conductivity and result in poor contact between fuel cell components due to shrinkage of the membrane. The challenge is to produce membranes not limited by the temperature range of liquid water.

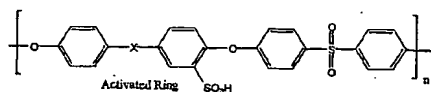
Because of the renewed interest in fuel cells and the challenge of high temperature operation, new membrane materials have been explored as potential replacements for Nafion<sup>®</sup>. Previous work has focused on sulfonated polystyrene, styrene-butadiene block copolymers, or poly(arylene ether)s such as PEEK. Typically, these polymers were all made by a post-sulfonation polymer modification reaction where the sulfonic acid groups are attached to the already formed polymer backbone.

Sulfonated poly(arylene ether sulfone)s made from post-polymerization sulfonation reactions have been of interest since the pioneering work of Noshay and Robeson, who were able to develop a mild sulfonation procedure for the commercially available bisphenol-A based poly(ether sulfone). This approach found considerable interest in the area of desalinization membranes for reverse osmosis and related water purification areas. In the post-polymerization sulfonation reaction, the sulfonic acid group is restricted to certain locations on the polymer chain. In this example of the bisphenol A based systems illustrated as Structure 1, the sulfonic acid group is almost always restricted to the activated position ortho to the aromatic ether bond. Additionally for this system, only one sulfonic acid group per repeat unit is typically achieved.

25

WO 02/25764

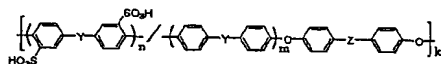
PCT/US01/29293

Structure 1. Bisphenol A Based System where x is  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ .Summary of the Invention

- The present invention provides sulfonated copolymers, membranes and materials that exhibit improved thermal stability as well as improved protonic conductivity in fuel cell applications.

The present invention is directed towards polymerizing a sulfonated activated aromatic monomer and an unsulfonated activated aromatic monomer with a suitable comonomer such as a bisphenol to produce a sulfonated aromatic copolymer.

- One embodiment of the invention includes a sulfonated copolymer having the following chemical structure:



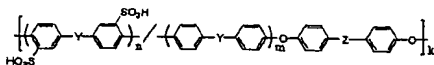
where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1. Y may be selected from the group consisting of  $-\text{S}-$ ,  $\text{S}(\text{O})_2-$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$  or combinations thereof.

- Z may be selected from the group consisting of a direct carbon-carbon single bond,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2-$ , and  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ . In a preferred embodiment,  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6.

WO 02/25764

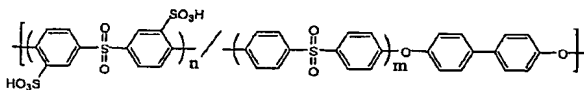
PCT/US01/29293

The invention also includes a proton exchange membrane that includes a sulfonated copolymer having the chemical structure:



- where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1. Y may be selected from the group consisting of -S-, S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- or combinations thereof. Z may be selected from the group consisting of a direct carbon-carbon single bond, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, -C(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, or -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-. In one embodiment, this proton exchange membrane includes an inorganic heteropoly acid. The inorganic heteropoly acid may be selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate. In a preferred embodiment, the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 10% to about 60% by weight.

Another embodiment of the present invention includes a sulfonated copolymer having the following chemical structure:



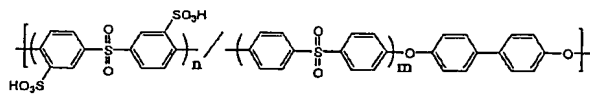
- where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1. In one preferred embodiment,  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6.

- The invention also includes a sulfonated polysulfone comprising at least one sulfonate moiety on a deactivated aromatic ring adjacent to a sulfone functional group of a polysulfone.

WO 02/25764

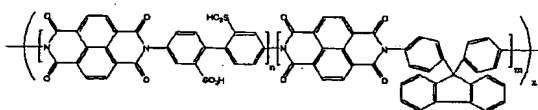
PCT/US01/29293

The invention also includes a proton exchange membrane comprising a sulfonated copolymer having the following chemical structure:



where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1. In one preferred embodiment,  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6. This proton exchange membrane may include an inorganic heteropoly acid. The inorganic heteropoly acid may be selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate. In one preferred embodiment, the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 10% to about 60% by weight.

Further, the invention includes a sulfonated polyimide having the following chemical structure:

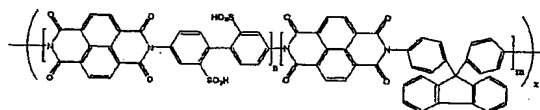


where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

The invention also includes a proton exchange membrane comprising a sulfonated polyimide membrane formed from a sulfonated polymer having the chemical structure:



- 5 where  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1. This proton exchange membrane may also include an inorganic heteropoly acid. The inorganic heteropoly acid may be selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate. In one preferred embodiment, the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 10% to about 60% by weight.

- 10 The invention also includes a method for making a sulfonated polymer comprising the step of reacting a monomer having at least one sulfonate group and having at least two leaving groups and a comonomer having at least two leaving groups to form a sulfonated polymer, whereby the leaving groups are removed by
- 15 condensation of the monomer and comonomer. In one embodiment, the monomer is 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone. In another embodiment, the monomer includes 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone in a molar ratio ranging from about 0.001 to 0.999. The comonomer may be selected from the group consisting of 4,4'-biphenol,
- 20 hydroquinone, 6F-bisphenol, and phenyl phosphine oxide bisphenol. In one preferred embodiment, the comonomer is 4,4' biphenol. The sulfonate groups may be in the salt form or in the form of sulfonic acid groups.



WO 02/25764

PCT/US01/29293

Still further, the invention includes a method for making a sulfonated polysulfone comprising the step of condensing a sulfone monomer having at least one sulfonate group attached to an aromatic ring adjacent to a sulfone functional group of the sulfone monomer and a comonomer to form a sulfonated polymer. The monomer  
 5 may include 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone in a molar ratio ranging from about 0.001 to 0.999.

Another embodiment of the invention includes a method for making a sulfonated polyimide comprising the step of polymerizing an aromatic diamine having at least one sulfonate moiety attached to an aromatic ring of the aromatic diamine  
 10 with a dianhydride to form a sulfonated polyimide. The aromatic diamine may be selected from the group consisting of 2,5-phenylenediamine sulfonic acid, 2,5-phenylenediamine sulfonate, 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-disulfonic acid, and 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-disulfonate. The dianhydride may be selected from the group consisting of a hexafluorodianhydride, and 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic  
 15 dianhydride. The step of polymerizing an aromatic diamine may also include a second diamine. In a preferred embodiment, the ratio of said aromatic diamine to said second diamine may range from about 0.001 to about 0.999. The sulfonate groups may be in the salt form or in the form of sulfonic acid.

#### Brief Description of the Drawings

- 20 Figure 1 is an illustration of a conductivity cell with a membrane;  
 Figure 2 includes plots showing the effect of sulfonation on conductivity (a) and water uptake (b);  
 Figure 3 is a plot showing the water uptake of nanocomposite PEMs as a function of sulfonation level and HPA content;  
 25 Figure 4 are FTIR spectra of membranes when fully hydrated and at 180°C;

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Figure 5 is a plot of conductivity of nanocomposite and polymer membranes;

Figure 6 is a plot of protonic conductivity in saturated water vapor;

Figure 7 is a plot of stress strain behavior of PEMs; and

Figure 8 is a plot of the storage modulus of PEMs in the dry and wet state.

5

Detailed Description of the Invention

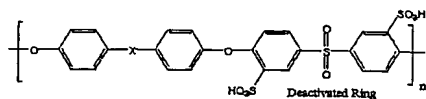
Ion-conducting sulfonated polymeric materials are formed by the direct polymerization of sulfonated monomers. These sulfonated polymers may be used to form membranes that have applications in fuel cell and ion exchange technology. In particular, the membranes may be used in hydrogen, direct methanol, reformat, and other direct oxidation fuel cells. By using sulfonated monomers in the polymerization process, the concentration of sulfonated monomers may be varied with respect to an unsulfonated monomer and a comonomer to control the concentration of sulfonate groups in the resulting copolymer.

Further, by using sulfonated monomers, control over the location of the sulfonate group on the polymer is also achieved. For example, as was illustrated in Structure 1, the post-polymerization sulfonation of the bisphenol poly(arylene ether sulfone) results in the sulfonation of the activated ring. By starting with the sulfonated monomer, followed by direct polymerization, sulfonation is maintained on the deactivated ring, as shown in Structure 2. By controlling the concentration and location of sulfonate groups in the polymer, various properties of the resulting membrane, such as conductivity and water content, may be controlled. Direct polymerization of sulfonated monomers allows for well-defined ion conductor locations, high protonic conductivity, and enhanced stability over polymer electrolytes synthesized by post-sulfonation reactions.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Structure 2.



As used herein, "sulfonate" or "sulfonated" refers to a sulfonate group, i.e.,  $-SO_3$ , either in the acid form ( $-SO_3H$ , sulfonic acid) or the salt form ( $-SO_3Na$ ). The cation for the salt form may be sodium, potassium, cesium, or other metal, inorganic, or organic cation.

Further, when the term "polymer" is used, it is used broadly and includes homopolymers, random copolymers, and block copolymers.

Many different types of polymers may be formed in accordance with the present invention. Control over the concentration and location of the sulfonate groups on the polymer may be achieved by using the appropriate sulfonated monomer in conjunction with a suitable comonomer. Specific examples of the types of polymers include, but are not limited to, polysulfones, polyimides, polyketones, and poly(arylene ether phosphine oxide)s.

For fuel cell applications, it is important that the proton exchange membrane of the fuel cell be conductive and have good mechanical strength. Aromatic polymers, such as poly(arylene ether sulfone)s, typically have excellent thermal and mechanical properties, as well as resistance to oxidation and acid catalyzed hydrolysis. These properties typically improve when the number of aliphatic units is decreased.

Generally, the invention is directed to the direct polymerization of a sulfonated activated aromatic monomer, an unsulfonated activated aromatic monomer, and a

WO 02/25764

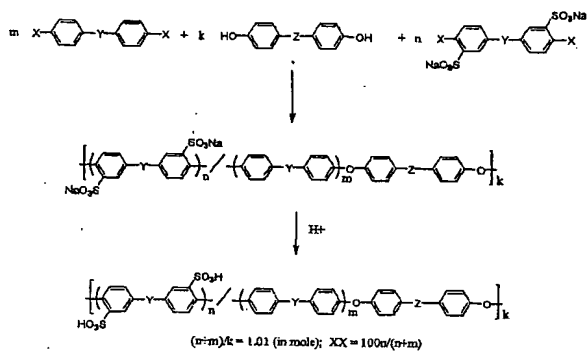
PCT/US01/29293

comonomer, such as bisphenol, to form a sulfonated aromatic copolymer. Activating groups for the monomers may include  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ ,  $-C(O)-$ , and  $-P(O)(C_6H_5)-$ . The monomers may be in the dihalide or dinitro form. Halides would include, but are not limited to Cl, F, and Br.

5 The sulfonated activated aromatic dihalide is prepared by sulfonation of the corresponding activated aromatic dihalide by sulfonation methods known to those skilled in the art. This sulfonated activated aromatic dihalide may then be used in the formation of the sulfonated copolymer. The general reaction scheme for forming the sulfonated copolymer is shown in Scheme 1 below.

10

Scheme 1.



In scheme 1, Y may be any group that activates the leaving group X. In one embodiment Y may include, but is not limited to,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-P(O)(C_6H_5)-$  or combinations thereof. The activating group for the sulfonated

WO 02/25764

PCT/US01/29293

monomer may be the same or different from the unsulfonated monomer. X may be any activated leaving group such as a dihalide or a dinitro group. Preferable dihalides include, but are not limited to, Cl, F, or Br. In the bisphenol, Z may be a direct carbon-carbon single bond,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2-$ , or  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-$ . Further, while Scheme 1 is illustrated using phenyl groups as the aromatic group, other aromatic moieties may be used. These include, but are not limited to phenyl, naphthyl, terphenyl, and combinations thereof.

The molar ratio of sulfonated activated aromatic monomer to activated aromatic monomer may range from about 0.001 to about 0.999. The comonomer, such as bisphenol, is used in sufficient stoichiometric amounts to produce the sulfonated copolymer.

The following discussion will be with respect to the formation of a sulfonated polysulfone; however, one skilled in the art will understand that much of the discussion is applicable to the other types of polymers discussed above and are within the scope of the present invention.

One embodiment of the present invention includes a sulfonated aromatic sulfone where there is at least one sulfonate moiety on an aromatic ring adjacent to a sulfone functional group of a polysulfone. The aromatic ring, due to its proximity to the sulfone group, is deactivated for sulfonation reactions. Sulfonation on the deactivated aromatic ring is accomplished by sulfonating the corresponding monomer followed by polymerization to form the polysulfone. In this way, sulfonation of the deactivated ring is maintained.

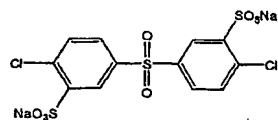
The formation of the sulfonated polysulfone polymer takes place by selecting or creating the desired sulfonated monomer, which is typically in the form of a dihalide. The sulfonated monomer is then condensed with an appropriate

WO 02/25764

PCT/US01/29293

comonomer, such as a bisphenol, to form the sulfonated polysulfone polymer. The sulfonated monomer may be added alone or in conjunction with an unsulfonated monomer. One particularly useful sulfonated monomer is 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS), shown in structure 3. While the dichloro-

form is discussed, other dihalide forms, such as the fluoro form may be used.



SDCDPS

As mentioned earlier, an unsulfonated monomer may be added with the sulfonated monomer to form the sulfonated copolymer. The unsulfonated monomer may vary depending on the desired properties of the resulting polymer or membrane. When 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone is used, one useful unsulfonated monomer is 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS). The relative molar ratio of sulfonated monomer to unsulfonated monomer will vary depending on the desired properties of the material and can range from about 0.001 to about 1, preferably from about 0.3 to about 0.6. As mentioned above, other activating groups other than the sulfonate group may be used.

The comonomer used to form the polysulfone may also vary depending on the desired properties and application of the resulting membrane. In one embodiment, bisphenol is used as the comonomer. For proton exchange membranes where mechanical strength and heat tolerance is important, 4,4'-biphenol, hydroquinone, 6F-

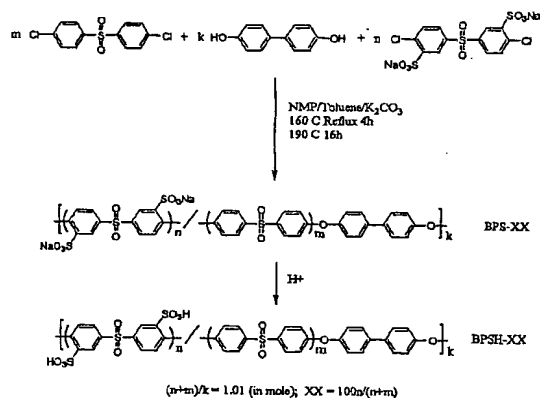
WO 02/25764

PCT/US01/29293

bisphenol, phenyl phosphine oxide bisphenol, or other aromatic bisphenols may be used as the comonomer. Further, the bisphenol may include additional aliphatic or aromatic substituents.

One embodiment of the invention includes the direct condensation of 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and dichlorodiphenyl sulfone with 4,4'-biphenol to form sulfonated poly(arylene ether sulfone)s as shown in Scheme 2.

Scheme 2. Synthesis of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s.



While scheme 2 illustrates SDCPDS and DCPDS condensing with 4,4'-biphenol, it should be understood the method of this invention and fuel cells formed thereby, contemplate any aromatic sulfonated monomer including one or more aromatic groups and one or more sulfonate moieties located on the aromatic groups which includes leaving groups that react with corresponding leaving groups on any

WO 02/25764

PCT/US01/29293

comonomer, particularly including, but not limited to, bisphenols, by a condensation reaction. The comonomer may itself be substituted with a sulfonate moiety. The polymer produced includes a molar ratio of sulfonated activated aromatic monomer to activated aromatic monomer ranging from about 0.001 to about 1, and preferably from about 0.3 to about 0.6.

Membranes may be formed from the sulfonated copolymers by methods known to those skilled in the art. These membranes can find application as proton exchange membranes in fuel cells or as ion exchange membranes in ion exchange applications. One method for forming a membrane includes dissolving the sulfonated polymer in a suitable solvent such as DMAC and followed by casting directly onto a glass substrate. As more fully discussed in Example 1 below, these membranes exhibited conductivities equal to or greater than known Nafion<sup>®</sup> membranes and have particular application in fuel cell technology. One embodiment of the invention includes a proton exchange membrane that includes a polymer made from the direct polymerization of a sulfonated monomer and a comonomer where the membrane has a conductivity of at least about 0.005 S/cm.

Another example of a useful sulfonated polymer is the sulfonated polyimide. As with the sulfonated polysulfone, a sulfonated monomer is used in the polymerization process. General routes for the preparation of polyimides known to those skilled in the art may be used to form the polyimide, including forming the polyimide by an ester acid reaction or by thermal imidization.

Examples of suitable sulfonated diamine monomers include, but are not limited to, 2,5-phenylenediamine sulfonic acid (PDA-H), 2,5-phenylenediamine sulfonate, 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-disulfonic acid, or 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-disulfonate. The cation of the sulfonate form of the diamine is not typically crucial



WO 02/25764

PCT/US01/29293

and may vary between different metals or other inorganic or organic cations.

Examples of typical metal cations include, but are not limited to, potassium, sodium, and cesium.

When an unsulfonated diamine is used in conjunction with a sulfonated  
5 diamine, the unsulfonated diamine may vary depending on the properties of the  
desired membrane. Examples of some suitable unsulfonated diamine include, but are  
not limited to, 4,4'-fluorenylidene dianiline (FDA), 4,4'-diaminodiphenylsulfone  
(DDS), and other similar diamines such as oxydianiline. Functional groups other than  
the sulfone functional group, such as a ketone, phosphine oxide and the like may also  
10 find application in these polymers. The ratio of sulfonated diamine to the  
unsulfonated amine may vary depending on the desired properties of the membrane  
and may range from about 0.001 to about 1.

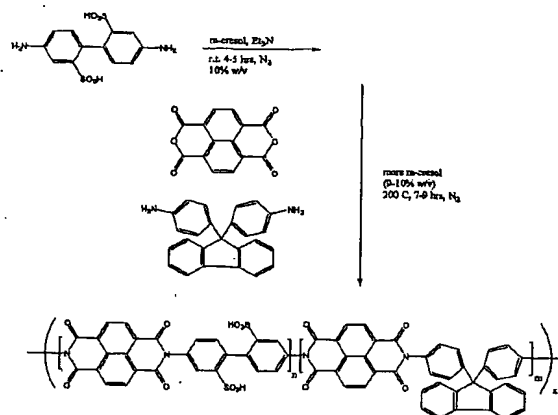
The dianhydride should be added in sufficient stoichiometric amounts to form  
the polyamide. These amounts are readily determinable by one skilled in the art. The  
15 dianhydrides may vary depending on the application and desired properties of the  
resulting polymeric material. Examples of suitable dianhydrides include, but are not  
limited to, hexafluorodianhydrides (6FDA) and 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic  
dianhydride (BPDA), and naphthalene six membered ring dianhydrides.

Scheme 3 illustrates the formation of a sulfonated polyimide formed by  
20 thermal imidization.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Scheme 3.



As discussed below in Example 2, the sulfonated polyimides formed in accordance with the present invention were conductive and were relatively thermally stable.

The operational temperature for fuel cells is important. Higher operating temperatures decreases the carbon monoxide poisoning of the electrocatalyst. However, as the temperature is increased, it becomes more difficult to keep the membrane of the fuel cell hydrated. Dehydrated membranes lose ionic conductivity and can result in poor contact between the fuel cell components due to shrinkage.

The above-discussed sulfonated polymeric membranes are useful as proton exchange membranes and ion exchange membranes. One important feature of the present invention is the combination of the sulfonated polymer with a heteropoly acid

WO 02/25764

PCT/US01/29293

- (HPA) to form a nanocomposite membrane. The heteropoly acid becomes highly dispersed in the nanocomposite membrane resulting in a substantially transparent membrane. The nanocomposite membranes of the present invention containing heteropoly acid allow the fuel cell to run at temperatures greater than 100°C and improve the protonic conductivity of the membrane while decreasing the water absorption. This result is unexpected because protonic conductivity for most sulfonic acid-based membranes has typically been directly related to membrane water content. Additionally, the Nafion® based systems with a heteropoly acid usually result in low dispersion of the heteropoly acid and lower conductivity.
- 10 Inorganic heteropoly acids have typically been added to help retain water in the membrane on a local scale to increase proton conduction at low levels of hydration. The nanocomposite membranes of the present invention show increased protonic conductivity and decreased water absorption making them candidates for proton exchange membranes in fuel cells.
- 15 As used herein, "heteropoly acid," "inorganic heteropoly acid," and "HPA" have the meaning known to those skilled in the art and particularly as set forth in Katsoulis, D.E., "A Survey of Applications of Polyoxometalates" Chemical Reviews, vol. 1, pp. 359-387 (1998), herein specifically incorporated by reference in its entirety.
- 20 The nanocomposite membranes may be formed by solution-casting a mixture of the sulfonated polymer and the heteropoly acid. The weight ratio of heteropoly acid to sulfonated polymer may range from about 10% to about 60%. The ratio will vary depending on the type of sulfonated polymer and the type of heteropoly acid used. The types of sulfonated polymers that may be used include any of the above-
- 25 described sulfonated polymers. The types of heteropoly acids include but are not

WO 02/25764

PCT/US01/29293

limited to, phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate.

Some embodiments of the present invention is illustrated in the following examples. The examples are provided for illustration purposes and should not be construed as limiting the scope of the present invention.

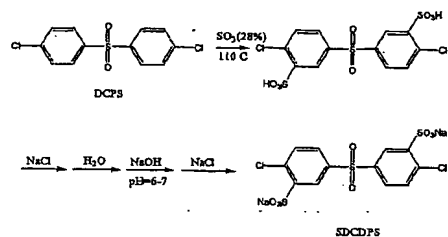
## EXAMPLE 1

## Sulfonated Polysulfone

The desired sulfonated monomer was prepared according to Scheme 4. 4,4'-dichlorodiphenylsulfone was reacted with fuming sulfuric acid, followed by neutralization with sodium chloride and sodium hydroxide. This electrophilic aromatic substitution process provides derivatives that are meta to the sulfonyl group and ortho to the chlorine group. The chemical structure was confirmed by proton and carbon NMR, as well as by mass spectroscopy, infrared spectra and elemental analysis. The anticipated structures were obtained in yields approaching 80%.

15

Scheme 4. Synthesis of SDCDPS



WO 02/25764

PCT/US01/29293

Sulfonated poly (arylene ether sulfones) were successfully synthesized via nucleophilic aromatic substitution polycondensation of biphenol, DCDPS and SDCDPS, at 0, 40, 60 and 100% of the SDCDPS relative to the total concentration of dihalide (DCDPS plus SDCDPS). The polymer synthesis (Scheme 1) involved condensing a controlled amount of the sulfonated activated halide (SDCDPS), the 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and biphenol in NMP, which contained toluene as an azeotropic agent. The substituted activated halide is clearly less reactive and likely less soluble. Thus, temperatures needed for high molecular weight were increased somewhat higher than normal -- to about 190°C. The polymerizations were conducted in the sodium salt form of SDCDPS to take advantage of the greatly enhanced stability of the sulfonic acid salt.

Table 1. Synthesis and Characterization of Biphenol Based Sulfonated Copolymer Compositions

| Polymer | Monomers<br>DCDPS | (mmol)<br>SDCDPS | NMP<br>[ $\eta$ ] <sub>25°C</sub><br>(dl/g) | Water Content<br>(%) <sup>(b)</sup> | Conductivity<br>S/cm |
|---------|-------------------|------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| BPS-00  | 10                | 0                | 0.61                                        | 0.4                                 | 0                    |
| BPSH-40 | 6                 | 4                | 2.3                                         | 31                                  | 0.11                 |
| BPSH-60 | 4                 | 6                | 3.3                                         | 78                                  | 0.17                 |
| BPS-100 | 0                 | 10               | —                                           | WS <sup>(b)</sup>                   | —                    |

(a): 24 hr at 25°C; (b): Water soluble; (c) Nafion® 1135 control was 0.12

The recovered yields were quantitative and intrinsic viscosities determined in NMP at 25°C were high (Table 1). The intrinsic viscosities are influenced by the sulfonated groups, which is believed to be related to enhanced intermolecular associations. At this point, up to 1.2 - SO<sub>3</sub>Na groups per repeating unit (60 mole% SDCDPS) introduced into the polymer chain allowed high molecular weight, tough, film-forming material to be obtained. In addition, all the sulfonated membranes showed higher water uptake than non-sulfonated membrane, due to the introduction of hydrophilic sulfonate groups. (Table 1.) The 100% SDCDPS system was water

WO 02/25764

PCT/US01/29293

soluble. Sodium formed membranes (BPS) were transferred to their corresponding acid form (BPSE) using a dilute acid solution for characterization and conductivity measurements.

The successful introduction of the sodium sulfonate groups was confirmed by the FT-IR spectra where strong characteristic peaks at  $1030\text{ cm}^{-1}$  and  $1098\text{ cm}^{-1}$  were assigned to symmetric and asymmetric stretching of  $\text{SO}_3\text{Na}$ . There was no related mode for the unsubstituted control material prepared from biphenol and DCPS.

Non-aqueous potentiometric titration was used to determine the content of proton-exchange groups ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) quantitatively. The dried BPSE solutions in DMAC were titrated by standard tetramethyl ammonium hydroxide solution ( $\sim 0.05\text{N}$ , in isopropanol). One sharp titration end-point was observed indicating a strong acid ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) and base reaction. Assuming that all sulfonated monomer was incorporated into the polymer chain, the theoretical ion exchange capacity (IEC) for BPSE-40 and BPSE-60 are 1.7 and 2.4 meq/g, respectively, which are in good agreement with experimental data in Table 2. All the above results indicate that  $\text{SO}_3\text{Na}$  and after conversion to the proton conductive groups,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , could be introduced into polymer via a sulfonated monomer without any side reactions, which are often observed with post sulfonation methods. Moreover, the ionic conductor was located on a deactivated phenyl ring, which should provide enhanced stability.

20

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Table 2. Short-term thermal stability of -SO<sub>3</sub>H groups of 40 or 60 mole % copolymers as indicated by Intrinsic Viscosity and IEC Retention at 25°C<sup>(a)</sup>

| Aging T,<br>°C | BPSH-40                  |             | BPSH-60                  |             |
|----------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
|                | IV <sup>(b)</sup> (dL/g) | IEC (meq/g) | IV <sup>(b)</sup> (dL/g) | IEC (meq/g) |
| 25°C           | 2.3                      | 1.5         | 3.3                      | 2.2         |
| 100°C          | 2.1                      | 1.6         | 3.1                      | 2.3         |
| 140°C          | 2.4                      | 1.6         | 3.2                      | 2.3         |
| 180°C          | 2.4                      | 1.6         | 3.2                      | 2.1         |
| 220°C          | 2.1                      | 1.6         | 3.5                      | 2.2         |
| 260°C          | 2.2                      | 1.5         | PS***                    | -           |

- 5 a): The BPSH membranes were treated at each temp. for 30 min. in air before Intrinsic Viscosity and IEC determination.  
 b): Intrinsic Viscosities were determined in NMP at 25°C, \*\*\* Partially soluble, indicating the thermal onset of branching.

The stability of -SO<sub>3</sub>H groups was investigated by the combination of non-  
 10 aqueous potentiometric titration and intrinsic viscosity measurements. The free acid membrane, which is in the form that would be of greatest interest in proton exchange membranes for fuel cells, showed significantly more stability than might have been expected from small model molecule experiments. The molecular structure was stable for 0.5 hour up to 220°C at air, as proven by the stable IEC and intrinsic  
 15 viscosity values (Table 2). Without intending to be bound by theory, it is believed that the deactivated phenyl rings will be better defined locations for the ion conductivity, since they are placed on the monomer prior to polymerization, and more stable to desulfonation since the anticipated intermediate carbocation required for desulfonation is more difficult to stabilize on such a sulfone deactivated ring.

20 The fully hydrated acid form membrane had a room temperature (25°C) proton conductivities of 0.11 and 0.17 S/cm for the 40/60 and 60/40 copolymers, respectively, while the conductivity of Nafion® 1135 (IEC 0.91 meq/g) was 0.12 S/cm under the same conditions. The higher conductivity of 60% BPSH in comparison to Nafion® 1135 is most likely a result of the greater IEC and water uptake of BPSH.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Both factors were previously shown to affect the observed protonic conductivity of Nafion<sup>®</sup>. The water uptake of 60% PSH was 70% by weight as opposed to a water uptake of 37% by the control Nafion<sup>®</sup> membrane. Conductivity measurements were performed in a conductivity cell illustrated in Figure 1. The conductivity cell includes a non-conductive polymer block 1 with thumbscrews 2. There is an open area 3 in the polymer block 1 to allow equilibration with the environment. A membrane 4, such as a proton exchange membrane, is sandwiched between the polymer block 1 and a blackened platinum foil electrode 5. The electrodes 5 have leads 6 for carrying a conductivity signal.

Poly(arylene ether sulfone)s containing up to 1.2 sulfonate groups per repeating unit (60 mole%) were successfully prepared by direct polymerization of the sulfonated activated halide using otherwise fairly similar "polysulfone" polymerization conditions. Tough acid form films obtained by solution casting method showed very high proton conductivity and good stability. Thus, this material and materials made by similar processes should be useful for new proton exchange membranes for fuel cells.

#### EXAMPLE 2

##### Sulfonated Polyimides

Sulfonated polyimides were made using DADPDS and BPDA in mol% of 0, 10, 25, 40, 60, 75, and 100. These sulfonated polyimides were then formed into membranes. Ionic conductivity and water uptake measurements were obtained and are reported in Table 3. Membranes containing 10% through 40% were conductive and had water uptakes ranging from 6.2 to 28.5 %w/w. These materials were also examined for thermal stability. As shown in Table 4, the temperature at which the membranes exhibited a 5% weight loss in air ranged from 260 to 541°C.



WO 02/25764

PCT/US01/29293

Table 3. Ionic Conductivity and Water Uptake For BPDA/s-DADPS.

| Polymer          | s-DADPS (mol %) | IBC (meq/g) | Water Uptake <sup>a</sup> (% w/w) | $\lambda^a$ (H <sub>2</sub> O mol./SO <sub>3</sub> ) | Conductivity <sup>b</sup> x 10 <sup>-2</sup> (S/cm) |
|------------------|-----------------|-------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| BPDA/s-DADPS-00  | -0-             | -0-         | c                                 | C                                                    | -                                                   |
| BPDA/s-DADPS-10  | 10              | 0.341       | 6.2                               | 12.12                                                | 0.4                                                 |
| BPDA/s-DADPS-25  | 25              | 0.784       | 15.9                              | 13.52                                                | 0.7                                                 |
| BPDA/s-DADPS-40  | 40              | 1.161       | 28.5                              | 16.36                                                | 1.5                                                 |
| BPDA/s-DADPS-60  | 60              | 1.583       | 37.7                              | 15.87                                                | -                                                   |
| BPDA/s-DADPS-75  | 75              | 1.852       | 55.5                              | 16.59                                                | -                                                   |
| BPDA/s-DADPS-100 | 100             | 2.230       | W.S                               | W.S                                                  | W.S                                                 |

Table 4. Thermal Stability For BPDA/s-DADPS.

| Polymer          | Sulfonated diamine (mol%) | m/n     | $[\eta]^a$ (dL/g) | 5% weight loss in air <sup>b</sup> (°C) | T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (°C) |
|------------------|---------------------------|---------|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| BPDA/s-DADPS-00  | 0                         | 0/10    | 0.83              | 541                                     | 201                              |
| BPDA/s-DADPS-10  | 10                        | 1/10    | 1.21              | 319                                     | 212                              |
| BPDA/s-DADPS-25  | 25                        | 2.5/7.5 | 1.78              | 310                                     | 226                              |
| BPDA/s-DADPS-40  | 40                        | 4/6     | 2.31              | 298                                     | 242                              |
| BPDA/s-DADPS-60  | 50                        | 6/4     | 3.17              | 287                                     | n/o                              |
| BPDA/s-DADPS-75  | 60                        | 7.5/2.5 | 3.82              | 272                                     | n/o                              |
| BPDA/s-DADPS-100 | 100                       | 10/0    | 4.35              | 260                                     | n/o                              |

Membranes were also formed from sulfonated polyimides made from BPDA and DADPPO in mol% of 0, 10, 25, 40, 60, 75, and 100. (What is DADPPO?) As can be seen from Table 5, membranes containing 10% through 40% were conductive and had water uptakes ranging from 4.2 to 20.7 %w/w. As shown in Table 6, the temperature at which the membranes exhibited a 5% weight loss in air ranged from 257 to 541°C. (Is this correct?)

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Table 5. Ionic Conductivity and Water Uptake For BPDA/s-DADPPO.

| Polymer           | s-DADPPO<br>(mol %) | IEC<br>(meq/g) | Water<br>Uptake <sup>a</sup><br>(% w/w) | $\lambda^a$<br>(H <sub>2</sub> O mol.<br>/SO <sub>3</sub> ) | Conductivity <sup>a</sup><br>$\times 10^{-2}$ (S/cm) |
|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| BPDA/s-DADPPO-00  | 0                   | 0              | c                                       | c                                                           | c                                                    |
| BPDA/s-DADPPO-10  | 10                  | 0.17           | 4.2                                     | 10.2                                                        | 0.27                                                 |
| BPDA/s-DADPPO-25  | 25                  | 0.43           | 10.3                                    | 12.45                                                       | 0.45                                                 |
| BPDA/s-DADPPO-40  | 40                  | 0.69           | 20.7                                    | 13.36                                                       | 0.92                                                 |
| BPDA/s-DADPPO-60  | 60                  | 1.03           | 31.2                                    | 12.87                                                       | -                                                    |
| BPDA/s-DADPPO-75  | 75                  | 1.29           | 43.6                                    | 13.65                                                       | -                                                    |
| BPDA/s-DADPPO-100 | 100                 | 1.72           | W.S                                     | W.S                                                         | W.S                                                  |

Table 6. Thermal Stability For BPDA/s-DADPPO

| Polymer           | Sulfonated<br>diamine<br>(mol%) | m/n     | $[\eta]^a$<br>dL/g | 5% weight<br>loss in air <sup>b</sup><br>(°C) | T <sub>g</sub> <sup>c</sup><br>(°C) |
|-------------------|---------------------------------|---------|--------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| BPDA/s-DADPPO-00  | 0                               | 0/10    | 0.83               | 541                                           | 201                                 |
| BPDA/s-DADPPO-10  | 10                              | 1/10    | 0.97               | 317                                           | 208                                 |
| BPDA/s-DADPPO-25  | 25                              | 2.5/7.5 | 1.45               | 320                                           | 222                                 |
| BPDA/s-DADPPO-40  | 40                              | 4/6     | 2.00               | 296                                           | 224                                 |
| BPDA/s-DADPPO-60  | 60                              | 6/4     | 2.54               | 283                                           | 238                                 |
| BPDA/s-DADPPO-75  | 75                              | 7.5/2.5 | 3.22               | 270                                           | n/o                                 |
| BPDA/s-DADPPO-100 | 75                              | 10/0    | 3.72               | 257                                           | n/o                                 |

## EXAMPLE 3

## Proton Exchange Membrane Nanocomposites

## Polymer Synthesis and Composite Membrane Preparation

- 10 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (SDCDS) was prepared by the reaction of 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS, BP Amoco) and fuming sulfuric acid, followed by neutralization with sodium chloride and sodium hydroxide. The chemical structure of this monomer was confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, as well as by mass spectroscopy, infrared spectra and elemental analysis. Biphenol-based

WO 02/25764

PCT/US01/29293

sulfonated poly(arylene ether sulfone)s were synthesized by direct polycondensation of 4,4'-biphenol (Eastman Chemical), DCDPS and SDCDPS, at 0, 20, 40, and 60 mole % of the SDCDPS. Copolymerizations proceeded quantitatively to high molecular weight in N-methyl-2-pyrrolidone at 190°C in the presence of anhydrous potassium carbonate (Scheme 1). The copolymers in their salt form were then converted to the corresponding acid form by boiling in dilute sulfuric acid solution, followed by washing with deionized water for 24 hours and vacuum drying at 80 °C for 24 hours.

The composite membranes were prepared using the acid form sulfonated poly(arylene ether sulfone)s (BPSH) and phosphotungstic acid (HPA, Fluka Chemicals) by a solution-casting method. The BPS polymer and the HPA powder was added to dimethylacetamide (DMAc) (10% w/v) and the solution was stirred for 12 hour at 80°C. The weight ratio of the HPA to BPS polymer was varied from 0 to 60%. The solution was cast onto a clean glass plate, dried by a heat lamp at 80°C for 24 hours under dry nitrogen flow, and then under vacuum at 80°C for 24 hours. The transparent cast films had a yellowish tint and were 150 um thick with little variation in thickness.

#### Morphology

Tapping mode atomic force microscopy (TM-AFM) was performed with a Digital Instruments Dimension 3000, using the micro-fabricated cantilevers with a force constant of approximately 40 N/m. The samples were imaged in relative humidity of about 35%. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Leo 1550 Gemini) was carried out at a low incident beam voltage (7 kV) to minimize charging. Samples were fractured in cryogenic conditions and vacuum sputtered with a thin layer of gold before imaging.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

The microphase separation of the matrix polymer provides the template for the nanocomposite membrane. During solution casting of the membrane, coordination (possibly hydrogen bonding) of the sulfonic acid moiety attached to the polymer backbone and the HPA causes in the inorganic HPA to reside primarily in the ionic hydrophilic domains. Microphase separation of the base polymers for BPSH(0), BPSH(20), BPSH(40), BPSH(50), and BPSH(60) were observed by TM-AFM and compared to the nanocomposites.

Field emission scanning electron micrographs of nanocomposite showed that a large fraction of the HPA is very well dispersed, however, some larger aggregates were observable. The scanning electron micrograph revealed that the HPS-rich domains are roughly the same size as the ionic domains scanned in the atomic force micrographs. The FE-SEM of the pure matrix polymer does not reveal any features.

#### Water Uptake

The water uptake of the composite membranes was determined by a simple weight-difference approach. The composite membranes were first immersed in deionized water at room temperature for 24 hours. The wet membranes were then blotted dry to remove surface droplets and quickly weighed. The wet membranes were vacuum dried at 80-100°C and weighed again. The water uptake of the membranes was calculated by the weight gain of absorbed water with reference to the dry membrane and reported as weight percent water absorption.

#### Mechanical Properties

Tensile properties were measured on an Instron (model 4204) using crosshead speed of 5 mm/min. Solution cast films having a film thickness of 130 µm were prepared according to ASTM 638-94 (Type V). The specimens were dried at 80°C

WO 02/25764

PCT/US01/29293

and subsequently tested at room temperature under approximately 35% relative humidity.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was performed on a TA Instruments DMA 2980 with a submersion film clamp. The submersion film clamp allows dynamic analysis with the sample fully hydrated in a liquid water environment. To begin the measurement, a 1Hz frequency was applied at ambient humidity. After a plateau storage modulus was reached, water at room temperature was then pipetted into the immersion cell while the measurement continued. The corresponding modulus drop was recorded and the measurement continued until a new plateau modulus was reached.

#### Solubility of Nanocomposite Components

There have been several reports in the literature of composite proton exchange membranes. Both polymer/polymer and inorganic/organic composites have been applied in fuel cell applications.

Component solubility was determined primarily by clarity of the membranes. In a transparent composite with components that have dissimilar indexes of refraction, transparent membranes are only possible if the dispersed component exists in particles of less than 0.1µm.

Extraction of the normally water-soluble HPA component from the membrane was also a concern. AFM micrographs of a Nafion<sup>®</sup> and BPS matrix after soaking with liquid water were taken. Holes could be seen in the Nafion<sup>®</sup> composite where the HPA had been extracted, while no such features appeared in the HPA/BPS nanocomposite. The Nafion<sup>®</sup>-based composite was opaque and extraction of the HPA component was confirmed by gravimetric measurements. The BPS-based composite was transparent and the extraction of HPA at 30°C is on the order of only 1-2%.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Effect of Sulfonation and Water Uptake on Conductivity

The mole % disulfonation of the polymer matrix has a large effect on both water uptake and its protonic conductivity. Conductivity at room temperature under full hydration conditions was determined using a Solatron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer over the frequency range of 10 Hz - 1 MHz. The cell geometry was chosen to ensure that the membrane resistance dominated the response of the system. The resistance of the film was taken at the frequency which produced the minimum imaginary response. The conductivity of the membrane can be calculated from the measured resistance and the geometry of the cell. As shown in Figures 2(a) and 2(b), as the sulfonic acid content increases, both the percent water absorption and conductivity of the base polymer increases.

Maximizing the conductivity of the membrane is desirable to increase the current density of the fuel cell. However, the conductivity must be balanced with the water absorption of the membrane. Too great a water uptake results in membrane swelling and may cause poor contact between the components of the fuel cell.

Somewhat surprisingly, the nanocomposite membranes displayed both decreased water absorbance and increased conductivity over the pure polymers. Increasing the weight fraction of the HPA in the nanocomposite decreases the water uptake systematically. The effect of HPA on the water uptake of the composite membranes is shown in Figure 3.

Decreased water uptake is attributed to the interaction between sulfonic acid and the HPA. Aside from decreasing the water uptake of the nanocomposite, this interaction prevents the water-soluble HPA from being extracted in a humid fuel cell environment.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

Specific interactions between the HPA and the sulfonic acid were elucidated by FTIR spectroscopy. Perhaps the most important property of the HPA/BPS composites is their ability to retain water at greater temperatures than the pure polymers. FTIR was used to show the presence of water in the nanocomposite at high temperatures. In Figure 4 the broad peak from 3500 to 2500  $\text{cm}^{-1}$  shows the water is retained in the nanocomposite even at 180°C whereas no water is present in the pure BPSH membrane at that temperature.

Interactions between the HPA and the sulfonic acid moiety can also help to explain the increase in conductivity of the composites even though the water content is lower. The HPA helps to increase the acidity or disassociation of the proton from the sulfonate group. Figure 5 shows the conductivity of the HPA/BPS nanocomposites as well as the pure BPS and the Nafion® membranes.

The conductivity of the nanocomposites is also greater than the matrix polymers in a water vapor environment at elevated temperatures. Conductivity measurements were made up to 130°C in 100% humidity. Figure 6 displays the membrane conductivities as a function of temperature.

#### Mechanical Properties

The mechanical properties of Nafion® are one of its major drawbacks as a high-temperature PEM. The low glass transition temperature and modulus of Nafion® are depressed even further due to its substantial water absorption. Wholly aromatic poly(arylene ether)s are known for their high glass transition temperatures and high moduli. The stress-strain behavior of the membranes are shown in Figure 7. The material in Figure 7 are identified as BPSH-40 without the addition of phosphotungstic acid (curve 1), BPSH-40 with the addition of 30 wt% phosphotungstic acid (curve 2), BPSH-40 with the addition of 60 wt%

WO 02/25764

PCT/US01/29293

phosphotungstic acid (curve 3), BPSH-40 with the addition of phosphotungstic acid (curve 4), and Nafion® (curve 5).

Nafion® behaves like a rubbery material at ambient conditions, while the other sulfonated systems have properties akin to high-performance thermoplastics. The sulfonated systems with HPA (curves 2-4) showed increased strength above that for the sulfonated system without HPA (curve 1).

In-situ DMA was performed to assess the effect of water uptake on the modulus of the materials. As can be seen from Figure 8, the modulus of the materials drops when the membranes are exposed to liquid water.

Comparing the moduli of the materials in a water environment, the two BPSH-based membranes have a higher modulus than Nafion® supporting the hypothesis that the stiff-backboned poly(arylene ethers) have a higher modulus in both the dry and wet environments. As could be expected, the nanocomposite membrane incorporating 30 wt % HPA has a greater modulus in both the dry and wet state than the unfilled membrane. The modulus of Nafion® only drops by a factor of 1.4 while the moduli of the BPSH-based materials (pure polymer and nanocomposite) drop by factors of 4.5 and 3.0, respectively. This is due to the fact that the BPSH-based materials drop through their glass transition temperature from the glassy state to the rubbery plateau whereas Nafion® begins as a rubber material in the dry state. In sulfonated proton exchange membranes, the water uptake decreases the glass transition of the polymers, but because of the stiff-backbone, the modulus remains greater than that of Nafion®.

Proton exchange nanocomposite membranes display some distinct advantages over their purely polymeric counterparts. The composite membranes showed decreased water uptake without sacrificing protonic conductivity. This is an important breakthrough in hydrated proton exchange membranes, because typically



WO 02/25764

PCT/US01/29293

any inorganic filler has hampered the conductivity of the membrane. In addition, specific interactions between the sulfonic acid and the HPA prevent the normally water soluble HPA from being extracted from the composite in an aqueous environment.

- 5 The chemistry of the matrix polymer is important for two reasons. First, the polymer chemistry can be optimized to coordinate with the inorganic component of the composite. Second, the polymer chemistry, namely the amphiphilic nature of the chain, determines the microphase morphology of the composite because of the strong binding of the sulfonic acid and HPA. The inorganic HPA helps retain water in the
- 10 membrane at temperatures leading to good conductivity above the boiling point of water and increases the modulus of the polymeric material. As the operation temperature fuel cells is increased above 120°C to decrease the poisoning effects of carbon monoxide in the fuel, humidification of the proton exchange membrane becomes more difficult. The HPA nanocomposites reported here will be able to retain
- 15 their good protonic conductivity at lower relative humidities and will reduce mechanical failures experienced with lower modulus membrane materials.

#### EXAMPLE 4

##### Stability Study for Sulfonated Polysulfone Membranes

- Sulfonated polysulfone (BPSH-40) was formed by condensing DCDPS (60%)
- 20 and SDCDPS (40%) with 4,4' biphenol. A membrane was formed from the BPSH-40 polymer and placed in a pressure bomb at a controlled temperature of 120°C and 100% humidity. The membrane was chemically and mechanically stable for over 1000 hrs.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

While the invention has been described in terms of its preferred embodiments, those skilled in the art will recognize that the invention can be practiced with modification within the spirit and scope of the appended claims.

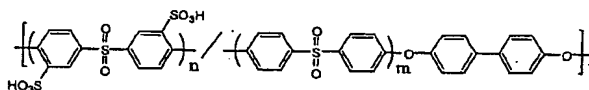
WO 02/25764

PCT/US01/29293

## CLAIMS

What is claimed is:

1. A sulfonated copolymer having the following chemical structure:

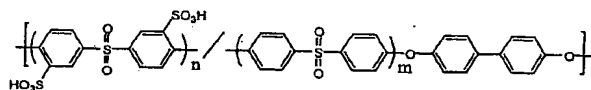


wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1.

2. The copolymer of claim 1 wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6.

- 10 3. A sulfonated polysulfone comprising at least one sulfonate moiety on a deactivated aromatic ring adjacent to a sulfone functional group of a polysulfone.

4. A proton exchange membrane comprising a sulfonated copolymer having the following chemical structure:



wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1.

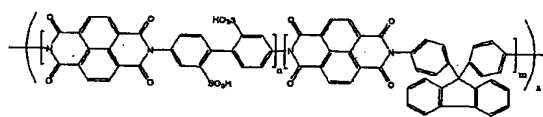
5. The proton exchange membrane of claim 4 wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6.

20

WO 02/25764

PCT/US01/29293

6. The proton exchange membrane of claim 4 further comprising an inorganic heteropoly acid.
7. The proton exchange membrane of claim 5 wherein the inorganic heteropoly acid is selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate.
8. The proton exchange membrane of claim 5 wherein the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 10% to about 60% by weight.
9. A sulfonated polyimide having the following chemical structure:

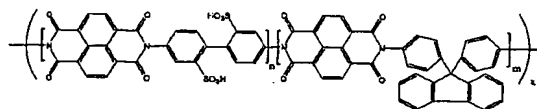


wherein  $n/(n+m)$  ranges from about 0.001 to about 1.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

10. A proton exchange membrane comprising a sulfonated polyimide membrane formed from a sulfonated polymer having the chemical structure:



wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1.

5

11. The proton exchange membrane of claim 10 further comprising an inorganic heteropoly acid.

12. The proton exchange membrane of claim 11 wherein the inorganic heteropoly acid is selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate.

13. The proton exchange membrane of claim 12 wherein the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 10% to about 60% by weight.

14. A method for making a sulfonated polymer comprising the step of reacting a monomer having at least one sulfonate group and having at least two leaving groups and a comonomer having at least two leaving groups to form a sulfonated polymer, whereby said leaving groups are removed by condensation of the monomer and comonomer.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

15. The method of claim 14 wherein the monomer is 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone.
16. The method of claim 14 wherein the monomer includes 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone in a molar ratio ranging from about 0.001 to 0.999.
17. The method of claim 14 wherein the comonomer is 4,4' biphenol.
18. The method of claim 14 wherein the comonomer is selected from the group consisting of 4,4'-biphenol, hydroquinone, 6F-bisphenol, and phenyl phosphine oxide bisphenol.
19. The method of claim 14 wherein the sulfonate groups are sulfonic acid groups.
20. The method of claim 14 wherein the sulfonate groups are in the salt form.
21. A method for making a sulfonated polysulfone comprising the step of:  
condensing a sulfone monomer having at least one sulfonate group attached to an aromatic ring adjacent to a sulfone functional group of said sulfone monomer and a comonomer to form a sulfonated polymer.
22. The method of claim 21 wherein the monomer includes 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone in a molar ratio ranging from about 0.001 to 0.999.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

23. A method for making a sulfonated polyimide comprising the step of:  
polymerizing an aromatic diamine having at least one sulfonate moiety  
attached to an aromatic ring of said aromatic diamine with a dianhydride to form a  
sulfonated polyimide.

5

24. The method of claim 23 wherein the aromatic diamine is selected from the  
group consisting of 2,5-phenylenediamine sulfonic acid, 2,5-phenylenediamine  
sulfonate, 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-disulfonic acid, and 4,4'-diamino-biphenyl-2,2'-  
disulfonate.

10

25. The method of claim 23 wherein the dianhydride is selected from the group  
consisting of a hexafluorodianhydride, and 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic  
dianhydride.

15

26. The method of claim 23 wherein the step of polymerizing an aromatic diamine  
includes a second diamine.

27. The method of claim 26 wherein the ratio of said aromatic diamine to said  
second diamine ranges from about 0.001 to about 0.999.

20

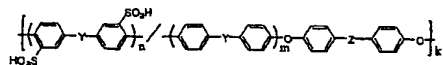
28. The method of claim 23 wherein the sulfonate groups are in the salt form.

29. The method of claim 23 wherein the sulfonate groups are sulfonic acid groups.

WO 02/25764

PCT/US01/29293

30. A sulfonated copolymer having the following chemical structure:



wherein:

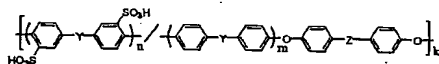
$n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1;

5 Y is selected from the group consisting of -S-, S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, and combinations thereof; and

Z is selected from the group consisting of a direct carbon-carbon single bond, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, -C(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, and -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-

10 31. The sulfonated copolymer of claim 30 wherein  $n/n+m$  ranges from about 0.3 to about 0.6.

32. A proton exchange membrane comprising a sulfonated copolymer having the chemical structure:



15

wherein:

$n/n+m$  ranges from about 0.001 to about 1;

Y is selected from the group consisting of -S-, S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, and combinations thereof; and

20 Z is selected from the group consisting of a direct carbon-carbon single bond, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, -C(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, and -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-



WO 02/25764

PCT/US01/29293

33. The proton exchange membrane of claim 32 further comprising an inorganic heteropoly acid.
34. The proton exchange membrane of claim 33 wherein the inorganic heteropoly acid is selected from the group consisting of phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, and zirconium hydrogen phosphate.
35. The proton exchange membrane of claim 33 wherein the inorganic heteropoly acid is phosphotungstic acid in an amount ranging from about 0.01% to about 60% by weight.

WO 02/25764

1/4

PCT/US01/29293

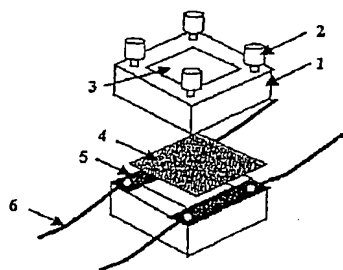


Figure 1

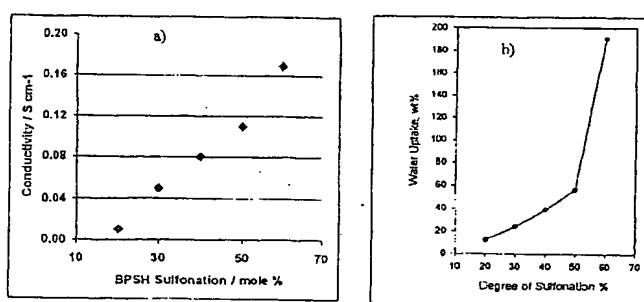


Figure 2

WO 02/25764

2/4

PCT/US01/29293

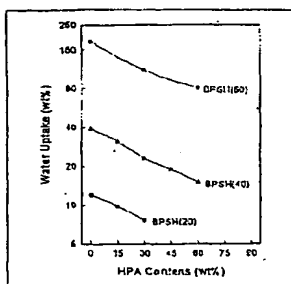


Figure 3

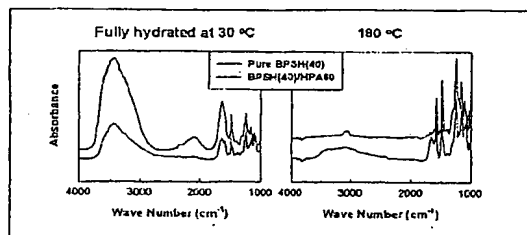


Figure 4

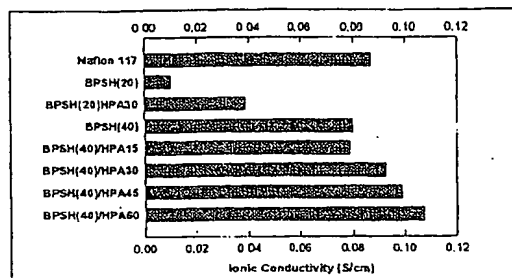


Figure 5

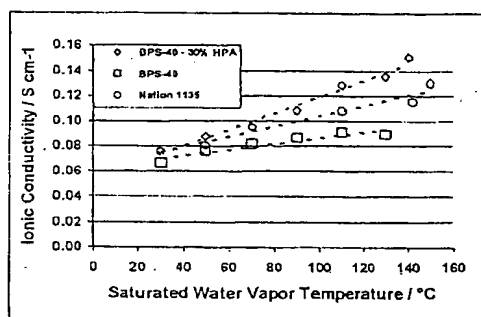


Figure 6

WO 02/25764

4/4

PCT/US01/29293

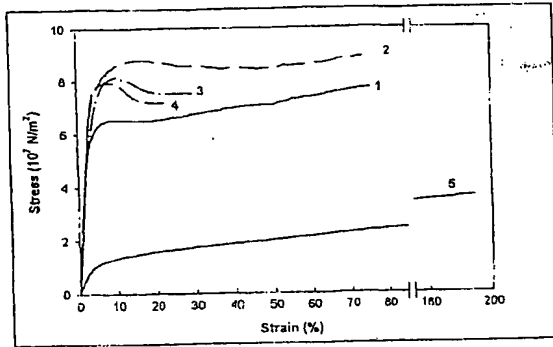


Figure 7

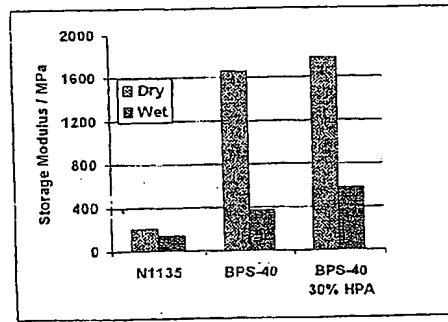


Figure 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US01/20193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(IPC7) : H01M 4/48, CORG 43/26, 7506  
 US CL : 429/33; 522/171, 533

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. PUBLIS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 U.S. : 429/33; 522/171, 533

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 Please See Continuation Sheet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                       | Relevant to claims No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X          | Johnson, J. et al. "Synthesis and characterization of controlled molecular weight sulfonated amine-functional poly(cyclopentene ethox sulfonate) prepared by direct polymerization", Polym. Prepr., 41(2), pages 1368-1369, August 2000. | 1-3, 14, 19-21, 20-37  |
| X          | JP 9-245418 (AISIN AW CO LTD) from 1998-1997 (19.09.1997), abstract and Patent                                                                                                                                                           | 1-5, 14, 19-21, 30-32  |
| Y          | US 5,272,217 A (MILLER et al) 21 December 1993 (31.12.1993), columns 4-5 and the abstract.                                                                                                                                               | 9, 22-25, 28-29        |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See parent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"X" earlier applications or papers published on or after the international filing date

"Y" documents which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (see specification)

"O" document referring to an oral disclosure, news, exhibition or other means

"P" documents published prior to the international filing date but have time the priority date after

"T" New document published after the international filing date on procedure that can be treated with the application for the purpose of the principle or other searching the invention

"X" documents of particular relevance: the document is cited as a reference to be considered when the invention is examined to determine if the invention is novel

"Y" documents of particular relevance: the document is cited as a reference to be considered to determine if the invention is novel when the document is considered with one or more other cited documents, such combinations considered to be a person skilled in the art

"O" document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 November 2001 (15.11.2001)

20 DEC 2001

Name and mailing address of the ISA/US

AMERICAN INSTITUTE

Consultant of Patent and Trademarks

1000 W 10th

San Francisco

1000 W 10th

Washington, D. C. 20031

Telephone No. 703-305-0661

Postoffice No. 703-305-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US01/29293

Confirmation of R. FIELDS SEARCHED Item 3:

EAST

search terms: sulfonated polymer, sulfonated copolymers, proton exchange membrane, sulfonated polyimide, sulfonated polysulfone.

## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード (参考) |
|----------------------------|---------------|-------------|
| C 0 8 L 81/06              | C 0 8 K 3/24  | 5 G 3 0 1   |
| H 0 1 B 1/06               | C 0 8 L 81/06 | 5 H 0 2 6   |
| // H 0 1 M 8/02            | H 0 1 B 1/06  | A           |
| H 0 1 M 8/10               | H 0 1 M 8/02  | P           |
|                            | H 0 1 M 8/10  |             |

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, R O, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 マックグラス, ジェームズ イー.  
アメリカ合衆国 バージニア 2 4 0 6 0, ブラックスバーク, エリオット ドライブ 9 0 2

(72) 発明者 ヒックナー, マイケル  
アメリカ合衆国 バージニア 2 0 4 6 0, ブラックスバーク, トムズ クリーク ロード 7 0 3

(72) 発明者 ワン, フェン  
アメリカ合衆国 バージニア 2 0 4 6 0, ブラックスバーク, クレイ ストリート 6 1 1  
, アpartment 1 2

(72) 発明者 キム, ユーシュン  
アメリカ合衆国 バージニア 2 0 4 6 0, ブラックスバーク, リッチモンド レーン 3 6 0 0 ナンバーシー

F ターム (参考) 4F071 AA60 AA64 AH15 FA05 FB01 FC01 FD02 FD04  
4J002 CM041 CN031 DH046 EW046 GD00  
4J005 AA24 BA00  
4J030 BA10 BA42 BB66 BF13 BG05  
4J043 PA02 PA05 PC185 PC186 QB15 QB26 QB31 RA35 SA82 SB03  
TB01 UA121 UA131 UA132 UA221 UA231 UA262 UA672 UB062 UB301  
UB401 UB402 VA011 VA021 VA022 VA041 VA062 XA17 ZB11 ZB49  
5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 CX05 EE18



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2004-509224(P2004-509224A)  
 【公表日】平成16年3月25日(2004.3.25)  
 【年通号数】公開・登録公報2004-012  
 【出願番号】特願2002-528869(P2002-528869)  
 【国際特許分類】

|         |       |           |
|---------|-------|-----------|
| C O 8 G | 75/23 | (2006.01) |
| C O 8 G | 65/40 | (2006.01) |
| C O 8 G | 73/10 | (2006.01) |
| C O 8 J | 5/22  | (2006.01) |
| C O 8 K | 3/24  | (2006.01) |
| C O 8 L | 81/06 | (2006.01) |
| H O 1 B | 1/06  | (2006.01) |
| H O 1 M | 8/02  | (2006.01) |
| H O 1 M | 8/10  | (2006.01) |

## 【F I】

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| C O 8 G | 75/23 |       |
| C O 8 G | 65/40 |       |
| C O 8 G | 73/10 |       |
| C O 8 J | 5/22  | 1 O 1 |
| C O 8 J | 5/22  | C E Z |
| C O 8 K | 3/24  |       |
| C O 8 L | 81/06 |       |
| H O 1 B | 1/06  | A     |
| H O 1 M | 8/02  | P     |
| H O 1 M | 8/10  |       |

【手続補正書】  
 【提出日】平成17年8月30日(2005.8.30)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン交換膜であって：

スルホン化ポリスルホン共重合体であって、ポリスルホンのスルホン官能基に隣接した非活性化芳香環上に少なくとも1個のスルホネート部分を有する、スルホン化ポリスルホン共重合体、および

無機ヘテロポリ酸、  
を含有する、プロトン交換膜。

【請求項2】 前記無機ヘテロポリ酸が、リントングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項3】 前記無機ヘテロポリ酸が、約10重量%～約60重量%の範囲の量のリントングステン酸である、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項4】 プロトン交換膜であって：

重合体であって、芳香環部分上にスルホネート基を含む少なくとも１個のモノマーを有する、重合体、および

無機ヘテロポリ酸、  
を含有する、プロトン交換膜。

【請求項５】 前記無機ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項４に記載のプロトン交換膜。

【請求項６】 前記無機ヘテロポリ酸が、約１０重量％～約６０重量％の範囲の量のリンタングステン酸である、請求項４に記載のプロトン交換膜。

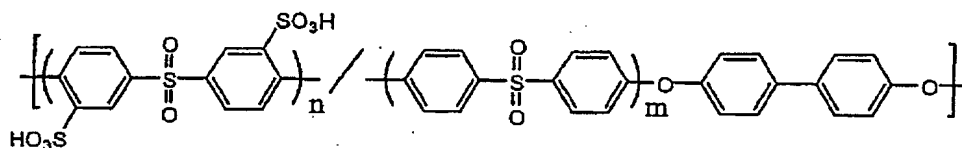
【請求項７】 前記ポリマーが、ポリスルホンである、請求項４に記載のプロトン交換膜。

【請求項８】 プロトン交換膜であって：

ヘテロポリ酸；および

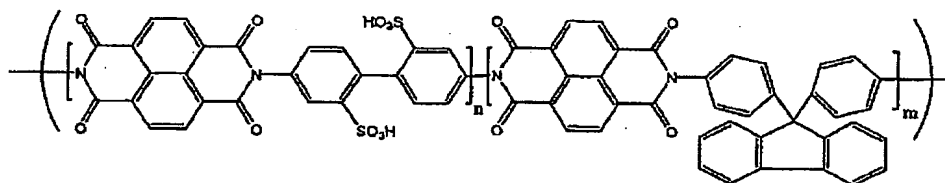
以下の化学構造を有するスルホン化共重合体：

【化１】



または以下の化学構造を有するスルホン化ポリイミド：

【化２】



を含有し、ここで、 $n / n + m$ は、約０．００１～約１の範囲である、プロトン交換膜。

【請求項９】 前記 $n / n + m$ が、約０．３～約０．６の範囲である、請求項８に記載のプロトン交換膜。

【請求項１０】 前記無機ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項８に記載のプロトン交換膜。

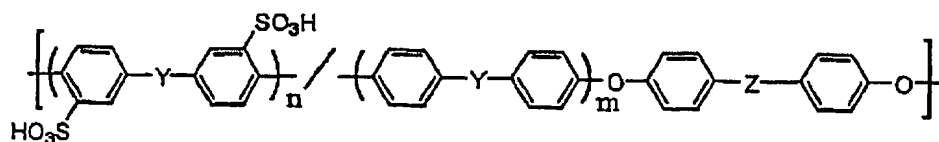
【請求項１１】 前記無機ヘテロポリ酸が、約１０重量％～約６０重量％の範囲の量のリンタングステン酸である、請求項８に記載のプロトン交換膜。

【請求項１２】 プロトン交換膜であって：

無機ヘテロポリ酸；および

以下の化学構造を有するスルホン化共重合体：

【化３】



を含有し、

ここで、

$n/n+m$  は、約 0.001～約 1 の範囲であり；

Y は、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、C(O)、P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) およびそれらの組合せからなる群から選択され；そして

Z は、直接炭素-炭素単結合、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、C(O)、S(O)<sub>2</sub> および P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) からなる群から選択される、プロトン交換膜。

【請求項 13】 前記無機ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、リンモリブデン酸およびリン酸水素ジルコニウムからなる群から選択される、請求項 12 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 14】 前記無機ヘテロポリ酸が、約 10 重量%～約 60 重量%の範囲の量のリンタングステン酸である、請求項 12 に記載のプロトン交換膜。

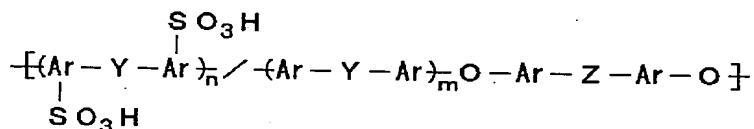
【請求項 15】 前記  $n/n+m$  が、約 0.3～約 0.6 の範囲である、請求項 12 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 16】

プロトン交換膜であって；

以下の化学構造を有するスルホン化共重合体；

【化 4】



を含有し、

ここで、

$n/n+m$  は、約 0.001～約 1 の範囲であり；

Ar は、フェニル、ナフチル、およびテルフェニルからなる群から選択される芳香族であり；

Y は、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、C(O)、P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) およびそれらの組合せからなる群から選択され；そして

Z は、直接炭素-炭素単結合、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、C(O)、S(O)<sub>2</sub> および P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) からなる群から選択される、プロトン交換膜。

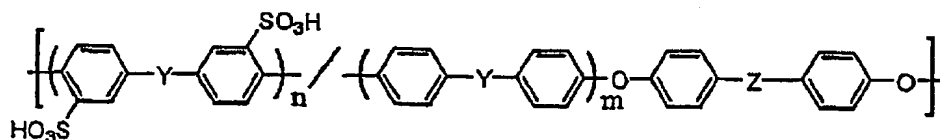
【請求項 17】 Y が、S、S(O)、C(O) およびそれらの組合せから選択される、請求項 16 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 18】 Z が、直接炭素-炭素単結合、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、C(O)、S(O)<sub>2</sub> および P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) から選択される、請求項 16 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 19】 前記  $n/n+m$  が、約 0.3～約 0.6 の範囲である、請求項 16 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 20】 前記スルホン化共重合体が、以下の構造；

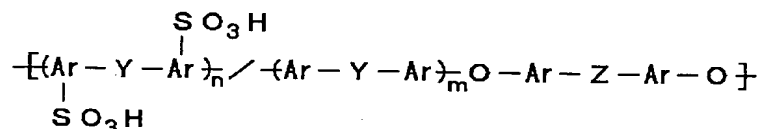
【化 5】



を有する、請求項 1 6 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 2 1】 以下の化学構造：

【化 6】



を有するスルホン化共重合体であって、

ここで、

A r は、フェニル、ナフチル、およびテルフェニルからなる群から選択され；

n / n + m は、約 0. 0 0 1 ～ 約 1 の範囲であり；

Y は、S、S (O)、C (O)、P (O) (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) およびそれらの組合せからなる群から選択され；そして

Z は、直接炭素－炭素単結合、C (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C (C F<sub>3</sub>) (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>)、C (O)、S (O)<sub>2</sub> および P (O) (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) からなる群から選択される、スルホン化共重合体。

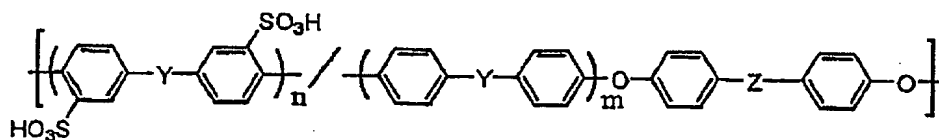
【請求項 2 2】 Y が、S、S (O)、C (O) およびそれらの組合せから選択される、請求項 2 1 に記載のスルホン化共重合体。

【請求項 2 3】 Z が、直接炭素－炭素単結合、C (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C (C F<sub>3</sub>) (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>)、C (O)、S (O)<sub>2</sub> および P (O) (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) から選択される、請求項 2 1 に記載のスルホン化共重合体。

【請求項 2 4】 前記 n / n + m が、約 0. 3 ～ 約 0. 6 の範囲である、請求項 2 1 に記載のスルホン化共重合体。

【請求項 2 5】 前記スルホン化共重合体が、以下の構造：

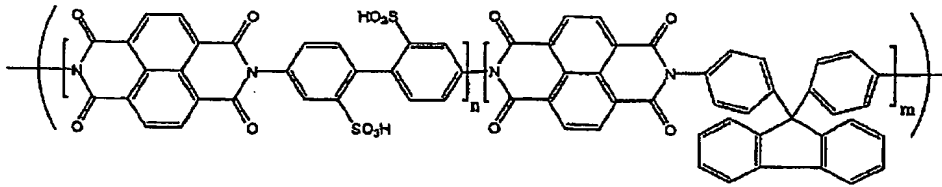
【化 7】



を有する、請求項 2 1 に記載のスルホン化共重合体。

【請求項 2 6】 以下の化学構造：

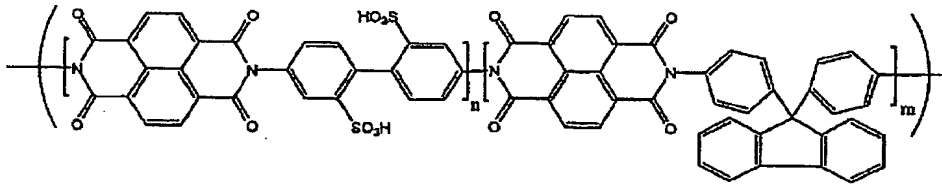
【化 8】



を有するスルホン化ポリイミドであって、ここで、 $n / n + m$ が、約0.001～約1の範囲である、スルホン化ポリイミド。

【請求項27】 以下の化学構造：

【化9】



を有するスルホン化ポリイミドを含有するプロトン交換膜であって、ここで、 $n / n + m$ が、約0.001～約1の範囲である、プロトン交換膜。

【請求項28】 スルホン化ポリイミドを製造する方法であって、該方法は、以下：

芳香族ジアミンの芳香環に結合した少なくとも1個のスルホネート部分を有する芳香族ジアミンを二無水物と重合して、スルホン化ポリイミドを形成する工程、を包含し、

該芳香族ジアミンまたは該二無水物のうちの少なくとも一方が、以下の基準：

a) 該芳香族ジアミンが、2, 5-フェニレンジアミンスルホン酸、2, 5-フェニレンジアミンスルホネート、4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-2, 2'-ジスルホン酸および4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-2, 2'-ジスルホネートからなる群から選択されること、ならびに

b) 該二無水物が、ヘキサフルオロ二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択されること、を満たす、方法。

【請求項29】 前記重合する工程が、前記芳香族ジアミンとは異なる第二ジアミンを、該芳香族ジアミンおよび前記二無水物と組み合わせて使用する工程を含む、請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記第二ジアミンに対する前記芳香族ジアミンの比が、約0.001：約0.999の範囲である、請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記スルホネート基が、塩形態である、請求項28に記載の方法。

【請求項32】 前記スルホネート基が、スルホン酸基である、請求項28に記載の方法。